

ISSN 1563-0331
eISSN 2312-7554
ИНДЕКС 75879; 25879

ӘЛ-ФАРАБИ атындағы ҚАЗАҚ ҰЛТТЫҚ УНИВЕРСИТЕТІ

ҚазҰУ ХАБАРШЫСЫ

ХИМИЯ СЕРИЯСЫ

КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени АЛЪ-ФАРАБИ

ВЕСТНИК КазНУ

СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

CHEMICAL BULLETIN

OF KAZAKH NATIONAL UNIVERSITY

№ 1

Алматы
"Қазақ университеті"
2020

Министерство информации и коммуникаций
Республики Казахстан
Основан 04.05.2017 г.

Регистрационное свидетельство № 16499-Ж

Выходит 4 раза в год
(март, июнь, сентябрь, декабрь)

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР СЕРИИ «ВЕСТНИК КАЗНУ»

Академик Мутанов Галымжаир Мутанович
ректор КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ ЖУРНАЛА «ВЕСТНИК КАЗНУ. СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ»

НАУЧНЫЙ РЕДАКТОР

Кенесов Булат Нурланович
кандидат химических наук, профессор
Центр физико-химических методов исследования и анализа, Алматы, Казахстан
bkenessov@cjhma.kz

ЗАМЕСТИТЕЛЬ НАУЧНОГО РЕДАКТОРА

Буркитбаев Мухамбеткали Мырзабаевич
доктор химических наук, профессор
КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

ОТВЕТСТВЕННЫЕ СЕКРЕТАРИ

Галеева Алина Кулбаевна
кандидат химических наук
Центр физико-химических методов исследования и анализа, Алматы, Казахстан
editor@bulletin.chemistry.kz

Адилбекова Акбота Оразбаекевна
кандидат химических наук, доцент
КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

НАУЧНЫЕ РЕДАКТОРЫ

Уракаев Фарит Хисамутдинович
доктор химических наук, профессор
Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева
Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия

Уралбеков Болат Муратович
кандидат химических наук, ассоциированный профессор
Центр физико-химических методов исследования и анализа,
КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Шмаков Сергей Николаевич
кандидат химических наук
Университет Коннектикута, США

Koziel Jacek
PhD, профессор
Университет штата Айова, США

Carlsen Lars
доктор наук, профессор
Awareness Center, Роскильде, Дания

Сейлханова Гульзия Амангельдиевна
доктор химических наук, доцент
КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Djenizian Thierry
PhD, профессор
Center of Microelectronics in Provence, MINES Saint-Étienne, Франция

Корулькин Дмитрий Юрьевич
доктор химических наук, профессор
КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Turdean Graziella
PhD, ассоциированный профессор
University "Babes-Bolyai", Cluj-Napoca, Румыния

Онгарбаев Ердос Калимуллаулы
доктор химических наук, профессор
КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

**ВЕСТНИК КАЗНУ
СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ**

№ 1 (96)

Редакторы: Адильбекова А.О., Галеева А.К., Кенесов Б.Н.
Компьютерная верстка: Бакайкина Н.В.

ИБ №13543

Формат 60x84 1/8. Бумага офсетная. Печать цифровая.
Заказ №3343. Тираж 500 экз. Цена договорная.
Издательский дом «Қазақ университеті»
Казахского национального университета имени аль-Фараби. 050040,
г. Алматы, пр. аль-Фараби, 71, КазНУ.
Отпечатано в типографии издательского дома «Қазақ университеті».

© КазНУ им. аль-Фараби, 2020

ИБ №13543

Пішімі 60x84 1/8. Офсетті қағаз. Сандық басылыс.
Тапсырыс №3343. Таралымы 500 дана. Бағасы келісімді.
Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университетінің
«Қазақ университеті» баспа үйі.
050040, Алматы қ., әл-Фараби даңғылы, 71.
«Қазақ университеті» баспа үйінің баспаханасында басылды..

© Әл-Фараби атындағы ҚазҰУ, 2020

Electrodeposition process of perrhenate ions from KNO_3 and Na_2SO_4 background electrolytes in the presence of citric acid

N.Zh. Zhumasheva*, L.K. Kudreeva,
A.R. Kalyeva, G.L. Badavamova

Al-Farabi Kazakh National University,
Almaty, Kazakhstan
*E-mail: nazeka_0905@mail.ru

Processes involved in the electrodeposition of perrhenate ions were studied from two different potassium nitrate and sodium sulfate background electrolytes in the presence of citric acid on graphite electrode by cyclic voltammetry method. Anodic and cathodic potentials of deposited film were determined. After electrolysis process, morphology and content of obtained deposited layers were investigated by SEM and X-Ray methods. The coated film from sodium sulfate background electrolyte was not uniform and Re content was 60.83-65.5%, in case of potassium nitrate electrolyte, the deposited film was more densely located, and Re content was 80.94-82.52%. In the presence of nickel sulfate and citric acid, an alloy was formed with content of Re 80.94-82.52%, 14.10-11.83% of Ni, 4.96-5.66% of impurities, which were confirmed by X-Ray method. The current density decreased with addition of citric acid into sodium sulfate background electrolyte and in cathodic area, the reduction potential of perrhenate ions remained the same, but oxidation potentials changed from 0.25 to 0.35 V and from 0.5 to 0.6 V. The influence of citric acid on potentials of the processes of reduction and oxidation of perrhenate ions from potassium nitrate gave following results: reduction peaks shifted from -0.35 to -0.55 V, and multi peaks of oxidation appeared which were not noticeable without citric acid. It was shown that citric acid has inhibitory effect on reduction and oxidation of perrhenate ions. It is shown that the electrochemical reduction of perrhenate ions leads to the formation of rhenium dioxide in different forms.

Keywords: perrhenate ions; electrodeposition; rhenium; cyclic voltammetry; electrolysis.

KNO_3 және Na_2SO_4 фон электролиттерінен лимон қышқылы қатысында перренат иондарының электртұну процесі

Н.Ж. Жумашева*, Л.К. Кудреева,
А.Р. Калыева, Г.Л. Бадавамова

Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық
университеті, Алматы, Қазақстан
*E-mail: nazeka_0905@mail.ru

Циклді вольтамперометриялық әдіс арқылы графит электродындағы лимон қышқылы қатысында әртүрлі екі калий нитраты, натрий сульфаты фонды электролиттеріндегі перренат иондарының тотығу-тотықсыздану процесі зерттелінді. Тұнған қабаттың анодтық және катодтық потенциалдары анықталды. Электролиз процесінен кейін тұнған қабаттың морфологиясы мен құрамы СЭМ және РФА арқылы зерттелді. Натрий сульфаты электролитінен тұнған тұнба біркелкі тұнған жоқ, тұнбаның құрамында Re құрамы 60,83-65,5% болды, калий нитраты электролитінде тұнған тұнба тығыздық болды, және құрамында Re 80,94-82,52% болды, никель сульфаты мен лимон қышқылы қатысында құйма түзілді, құрамы 80,94-82,52% Re, 14,10-11,83% Ni, 4,96-5,66% қоспадан тұратыны рентген әдісімен дәлелденді. Натрий сульфаты электролитінде лимон қышқылының мөлшері артуымен токтың тығыздығы төмендеді, ал катод аймағында перренат ионының тотықсыздану потенциалы өзгеріссіз қалды, бірақ тотығу потенциалы 0,25 В-тан 0,35 В-қа және 0,5 В-тан 0,6 В-қа ығысты. Лимон қышқылының калий нитраты электролитінен перренат иондарының тотықсыздану және тотығу потенциалдарына әсері келесі нәтижелер берді: тотықсыздану шыңдары -0,35 В-тен -0,55 В-қа дейін ауысты және лимон қышқылы қатысысыз байқалмаған бірнеше мульти тотығу шыңдары пайда болды. Лимон қышқылының перренат иондарының тотықсыздануы мен тотығуына ингибиторлық әсері бар екендігі көрсетілді. Перренат иондарының электрохимиялық тотықсыздануы ренийдің әртүрлі формадағы оксидтер түзілуіне алып келеді.

Түйін сөздер: перренат иондары; электртұндыру; рений; циклдық вольтамперометрия; электролиз.

Процесс электроосаждения перренат ионов из фоновых электролитов KNO_3 и Na_2SO_4 в присутствии лимонной кислоты

Н.Ж. Жумашева*, Л.К. Кудреева,
А.Р. Калыева, Г.Л. Бадавамова

Казахский национальный университет
имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан
*E-mail: nazeka_0905@mail.ru

Процессы, связанные с электроосаждением перренат ионов, были изучены в двух разных фоновых электролитах: нитрат калия, сульфат натрия в присутствии лимонной кислоты на графитовом электроде методом циклической вольтамперометрии. Были определены анодные и катодные потенциалы осажденной пленки. После процесса электролиза морфология и состав полученного осажденного слоя были исследованы методами СЭМ и РФА. Полученная пленка из фонового электролита сульфата натрия была неоднородной, и содержание рения составило 60,83-65,50%, в случае электролита нитрата калия осажденная пленка была более плотной, и содержание Re составляло 80,94-82,52%, в присутствии сульфата никеля и лимонной кислоты образовавшийся сплав имел следующий состав: Re – 80,94-82,52%, Ni – 14,10-11,83% и 4,96-5,66% примесей, что было подтверждено методом РФА. С добавлением лимонной кислоты в фоновый электролит сульфата натрия плотность тока уменьшалась, и в катодной области потенциал восстановления ионов перрената оставался тем же, но потенциалы окисления были смещены с 0,25 В до 0,35 В и с 0,5 В до 0,6 В. Наличие лимонной кислоты в электролите (нитрат калия) повлияло на потенциалы процессов восстановления и окисления перренатных ионов: пики восстановления сместились с -0,35 В до -0,55 В, и появились мульти пики окисления, которые не были заметны без лимонной кислоты. Было показано, что лимонная кислота оказывает ингибирующее действие на восстановление и окисление перренат ионов. Показано, что электрохимическое восстановление перренат ионов приводит к образованию оксида рения в различных формах.

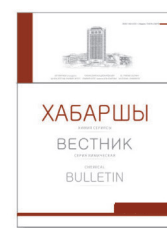
Ключевые слова: перренат ионы; электроосаждение; рений; циклическая вольтамперометрия; электролиз.



CHEMICAL BULLETIN

of Kazakh National University

<http://bulletin.chemistry.kz/>



<https://doi.org/10.15328/cb1087>

Electrodeposition process of perrhenate ions from KNO_3 and Na_2SO_4 background electrolytes in the presence of citric acid

N.Zh. Zhumasheva* , L.K. Kudreeva , A.R. Kalyeva , G.L. Badavamova 

Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

*E-mail: nazeka_0905@mail.ru

1. Introduction

Rhenium is one of the rare metals in our Earth crust. This metal is in high demand because of its unique properties. World rhenium reserves are contained mostly in molybdenum copper deposits [1]. This rare metal is found as the alluvial deposits of copper in our country. The Zhezkazganredmet is the state owned producers of rhenium in our homeland [2]. Kazakhstan is an exporter of ammonium perrhenate to other countries. Price of pure rhenium is much higher in comparison with its compounds [3]. Hence, our country needs to develop the methods of producing pure metallic rhenium, which would be more advantageous to the economy of our country.

Application areas of rhenium and its compounds are developing in recent decades. They are used in different fields as contact points, metallic coatings, heating elements, x-ray tubes, and catalysts etc., [4]. Rhenium alloys are mostly used in rocket industry for parts of missiles as such alloys have high melting point, resistant to corrosion and light [5]. Rhenium catalyst replaced many other previously used catalysts in refinery plants. In order to obtain gasoline which free from lead a catalyst made from rhenium compounds are used [3]. During last decades researchers have high interest in investigating of biosensors made from different electrodes. The choice of electrode material and its modification is becoming popular topic because it can be used as sensors. Modification of electrode surface with different polymers to get precise signal from analyte is under the investigation. Therefore, rhenium also is a good candidate to be used as transducers in making sensors as it has catalytic properties [6].

Rhenium based films can be deposited using chemical or physical gas phase condensation method known as CVD (chemical vapor deposition) and PVD (physical vapor deposition) or by other methods like electron beam physical vapor

deposition (EB-PVD), powder metallurgy (PM). The drawbacks of using the above-mentioned methods are the difficulties of obtaining uniform coatings and not usual possible to deposit multilayer films and composites. Additionally, they are technically complicated and consume a lot energy to maintain high condensing temperature [7]. Not to mention that these methods need to maintain vacuum and high temperature inside device. Hence, it is not effective economically to use expensive devices to obtain metallic coatings.

It is very important to choose the optimal condition for electrolysis including the electrolyte composition. Nowadays the different type of background electrolyte exist. One of them is the using of citrate electrolyte at deposition of metals and metal alloys. Citrate based electrolytes have been used at electrodeposition of copper [8], nickel [9], gold [10], zinc [11] and Fe-W [12], Fe-Mo [13], Ni-W [14] other alloys. The citrate electrolyte has properties as buffering, brightening, complexing agent and as facilitator of codeposition. The reduction process of alloy takes place at more negative potentials as a result of the formation of metal complexes with citrate [14]. It was revealed that the addition of citric acid into the bath led to the deposited nickel grain size decrease [15]. Codeposited Re-Ni alloy from the KReO_4 in a citrate electrolyte bath had a monocrystalline structure [16]. Investigation of plating gold from citrate and phosphate electrolytes showed that the microhardness of gold film coated from citrate electrolyte was higher than from phosphate electrolyte [10]. Aqueous citrate based electrolyte as it is nontoxic, provides stable pH (4-6) and forms strong complexes with Zn ions which are widely used at deposition of this metal and its alloys [11]. Co-Mo-Re ternary alloy was codeposited from citrate electrolyte with good quality at pH=6.3 and 3.5 with current efficiency 20.3-84.5% and 47% with alloy content $\text{Co}_{35.5}\text{Mo}_{4.1}\text{Re}_{60.4}$, $\text{Co}_{10.8}\text{Mo}_{36.3}\text{Re}_{36.3}$ and $\text{Co}_{29.5}\text{Mo}_{29.5}\text{Re}_{41.0}$ [17].

The electrochemical deposition of rhenium and alloys from an aqueous solution is convenient and promising alternative method. Electrochemical method of metal deposition has comparatively more advantages than CVD and PVD. Nevertheless, here in this method there are its own drawbacks that need to be studied in order to eliminate them. Hindering factor in electrodeposition process of perrhenate ions is hydrogen over potential in case of aqueous solvent. Electroreduction potential of rhenium near to the electroreduction potential of hydrogen atoms [18]. Reduction of rhenium from aqueous electrolytes has its drawbacks. It goes with presence of hydrogen overvoltage process [19]. Consequently, it decreases efficiency of deposition by interfering into uniformity of deposited film on electrode surface. Therefore, it is important to optimize the electrodeposition process of perrhenate ions.

The purpose of [20] has been to study the influence of electrolyte pH and it has been reported that the electrodeposition of rhenium occurs better in an acidic environment than an alkali solution. Electrodeposition process of rhenium reduction from acidic and alkali environment has also been extensively investigated by Mendez.E [19] research group. Rhenium oxides activates hydrogen evolution reaction. Alejandro Vargas Uscategui research group investigated reduction of rhenium oxide from alkaline aqueous electrolyte into indium tin doped oxide by pulsed current deposition and rhenium oxide catalytic effect towards hydrogen evolution reaction [21]. It was reported that high acidic environment and low concentration of perrhenate ions leads to the formation of metallic Re with probable reduction process: $\text{ReO}_4^- \rightarrow \text{ReO}_3 \rightarrow \text{Re}^{3+} \rightarrow \text{Re}^0$. Reversely, if concentration of ReO_4^- is high it is inclined into the formation of ReO_2 , with following process: $\text{ReO}_4^- \rightarrow \text{ReO}_3 \rightarrow \text{ReO}_2, \text{ReO}_3$ which enhance HER reaction [22]. Q. Huang research group tested the water in salt electrolyte at depositing of rhenium. Here a high concentration of lithium chloride was used that significantly improved the morphology of Re deposit and the HER was suppressed [23].

In summary the various sediment are formed at electrodeposition of perrhenate ions in diverse solutions but optimum condition and theory of analysis of reduction and oxidation process have not reached an agreement yet. A survey of literature indicates that electrodeposition of rhenium from perrhenate ions in citrate bath have not been done. The electrodeposition of rhenium alloys from citrate bath is not enough studied. Thus, the aim of this research work is to investigate the electrodeposition process of perrhenate ions from the KNO_3 and Na_2SO_4 background electrolytes in the presence of citric acid.

2. Methods of investigation

The investigation was done using cyclic voltammetry method, electrolysis, X-ray method, scanning electron microscopy method. CV measurement was done on 797 VA Computrace voltammetry techniques. Electrochemical cell of

voltammetry consists of three electrodes: working electrode, reference electrode, and auxiliary electrode. The graphite electrode was used as working electrode; the saturated silver chloride was used as reference electrode; platinum electrode material was as auxiliary electrode. Before each experiment, glassy carbon electrode surface was polished with figure eight motion on a polishing pad [24]. After mechanical cleaning on polishing pad the surface of electrode was treated with 0.1M HNO_3 solution, afterwards with 0.1M NaOH solution and then was rinsed with distilled water in order to avoid any surface contamination. CV measurement parameters were kept constant in all experiments. Conditions of cycles: start potential was -0.050 (V), end potential was 2.000 (V); Hydrodynamic (measurement): cleaning potential was 0.800 (V), cleaning time was 60 (s), deposition potential was -0.600 (V), deposition time was 60 (s), equilibration time was 5.000 (s). Sweep: start potential was -0.050 (V), first vertex potential was -0.900 (V), second vertex potential was 0.900 (V), voltage step 0.009 (V), sweep rate 0.1 V/s.

The x-rays spectrum identification of elemental composition on surface of electrode and SEM analysis were done on The Energy-dispersed INCA Energy spectrometer from Oxford Instruments (England), located in the electro-probe micro analyzer with the brand "Superprobe 733". ($U=25$ kV, $I=25$ mA). During the electrolysis process, the electrolyte solution was stirred with magnetic stirrer whose basic brand is IKA RET to ensure liquid samples are homogeneous in consistency and temperature. Electrolysis process was carried out during 30 min. The potential of electrolysis was 30 mV.

In electrolysis, the graphite was used as cathode material, while platinum was used as anode. Before every electrolysis process the electrode surface was degreased, cleaned, and rinsed with distilled water, then after dried electrodes was weighed on analytical balances. Electrolysis cell, voltammetry, ammeter, rheostats are main parts of the electrolytic device. The voltage maintained during electrolysis was 0.26 V.

The reagents used at investigating: Na_2SO_4 , KNO_3 were used with the constant concentration of 0.1M. The concentration of depolarizer NH_4ReO_4 under study was constant 0.001 M. The concentration of nickel sulfate NiSO_4 was 0.001 M. The citric acid $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ used with concentrations between 0.1-0.001 M. All reagents were of analytical grade. All solutions were prepared in accordance to the standard and was stored according to the standard.

2.1 Electrolysis of ammonium perrhenate

Electrolysis process was conducted with graphite electrode as cathode and platinum electrode as anode. The electrolysis time was 30 min. After CV results electrolysis of above described 3 experiments were investigated.

Experiment 1: Background electrolyte Na_2SO_4 (0.1 M) 20 ml, NH_4ReO_4 (0.001 M) 10 ml, citric acid (0.01 M) 10 ml.

Experiment 2: Background electrolyte KNO_3 (0.1 M) 20 ml, NH_4ReO_4 (0.001 M) 10 ml, citric acid (0.01 M) 10 ml.

Experiment 3: Background electrolyte Na_2SO_4 (0.1 M) 20 ml, NH_4ReO_4 (0.01 M) 10 ml, nickel and citric ions (0.01 M) 10ml.

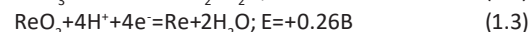
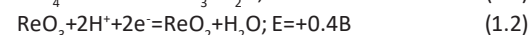
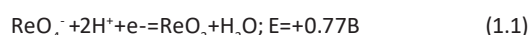
Reduction process of perrhenate ions were conducted in presence of complexing agent citric acid at 3 different background electrolytes. The electrolysis time was about 30 minute. After electrolysis the different types of films were obtained depending on background electrolyte. Before electrolysis each electrode mass were weighed and values were written. After electrolysis they were weighed again in order to find mass difference.

3. Results and Discussion

3.1 Reduction and oxidation of perrhenate ions in the presence of citric acid in background sodium sulfate electrolyte

Sodium sulfate electrolyte was taken as background electrolyte, whereas citric acid was added as complexing agent in the redox process of perrhenate ions from aqueous solution. In order to investigate the influence of citric acid at first experiment, the volume of citric acid was varied and concentration of perrhenate ions and background sulfate electrolyte were kept constant.

As it can be seen from the voltammograms (Figures 1,2), the reduction potential of perrhenate ions corresponds to -0.5 V, notably this peak appeared when volume of citric acid was 8 ml and perrhenate ions volume was 10 ml. In presence of citric acid perrhenate ions oxidized between 0.35-0.6 V potentials. In oxidation curve of perrhenate ions multi peaks in potentials about 0.25-0.3V and 0.55-0.6V were observed. They give the indication according literature reviews the different oxidation state of rhenium, or correspond to the different oxides of rhenium. Relying on information from literature review the rhenium oxidizes in the form of different oxides in following potentials [20]:



According to works of Noar and Eliaz it was found that citric acid and perrhenate form complex $[\text{ReO}_4\text{H}_2\text{Cit}]^{2-}$ [25]. Perrhenate ion is an anion, so it has a negative charge, and cathode also has a negative charge. In order to reduce perrhenate ions into rhenium some energy requires to overcome repulsion force between cathode and perrhenate ions. It is an additional hindering factor to reduce rhenium. It can be predicted that in anodic potential formed complex ions due to strong electrostatic forces can be adsorbed on surface of electrode and oxidize easily. 0.35 V potential matches with oxidation potential of $\text{ReO}_4^-/\text{Re}^0$. By analyzing the graphs, it can be observed that with increasing of citric acid concentration the anodic peaks decreased, accordingly the value of current is decreased.

In the second experiment, potassium nitrate was chosen as second background electrolyte. Concentration of potassium nitrate and perrhenate ions concentration were constant as in previous first experiment.

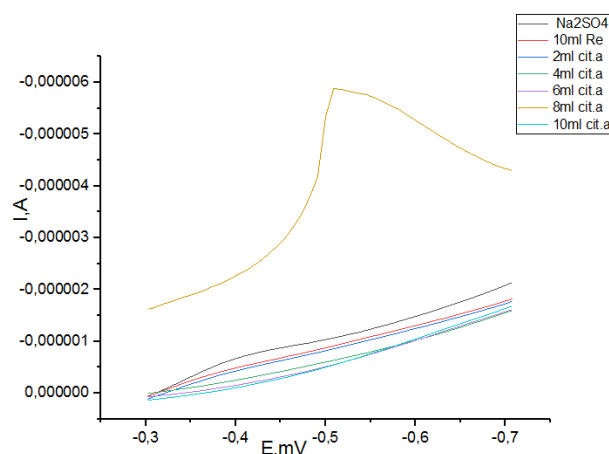


Figure 1 – The reduction polarization curve of 0,001 M ammonium perrhenate (NH_4ReO_4) in the presence of 0.001 M citric acid on the graphite electrode in background solution of 0.1M Na_2SO_4

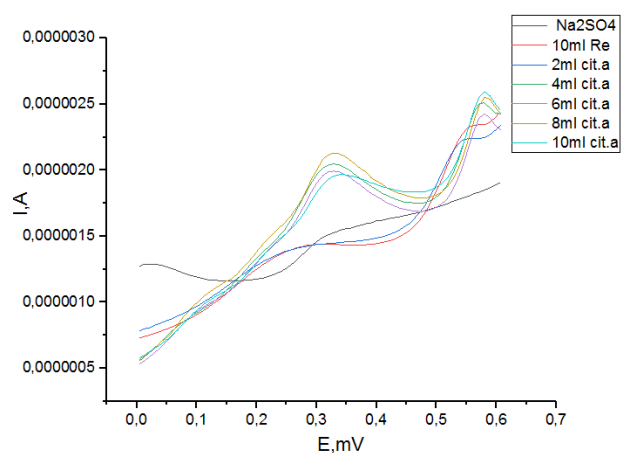


Figure 2 – The oxidation polarization curve of 0,001M ammonium perrhenate (NH_4ReO_4) in the presence of 0.001 M citric acid on the graphite electrode in background solution of 0.1 M Na_2SO_4

The reduction potential of perrhenate ions was moved towards cathodic area when increasing concentration of citric acid in electrolyte from -0,35 V to -0,55 V (Figure 3). One weak peak in potential around 0.35 V was observed in anodic area in KNO_3 electrolyte without presence of citric acid. As it is seen from Figure 4 the multi anodic peaks at 0.35 V, 0.6 V, 0.7 V appeared at adding of citrate ions into electrolyte. The first peak might be the peak of phase sedimentation on surface of graphite electrode. The next peaks might be the peaks of adsorptions and oxidations. The initial peak of oxidation was shifted from 0.3 V to 0.35 V of anodic area. In the next oxidation, the peaks were not noticeable in oxidation potential. It was

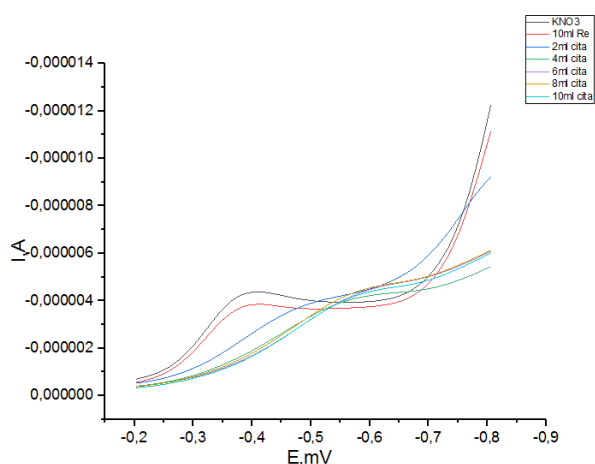


Figure 3 – Polarization reduction curves of 10 ml 0.001 M of perrhenate ions in the presence of 0.001 M citric acid in 0.1 M KNO_3 background solution

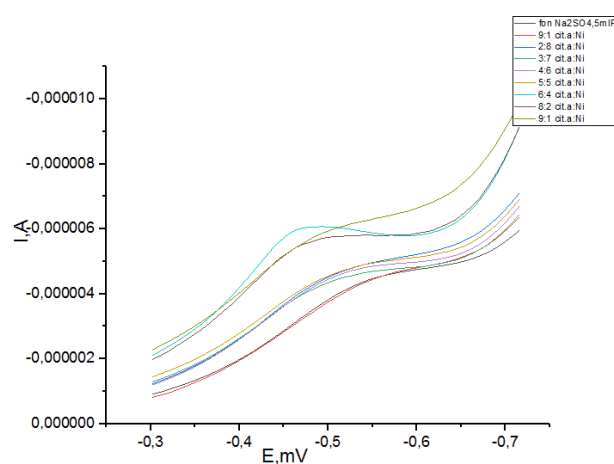


Figure 5 – Polarization reduction curves of 0.001 perrhenate ions in the presence of 0.001M nickel sulfate and citric acid in different ratio of $\text{NiSO}_4:\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_8$

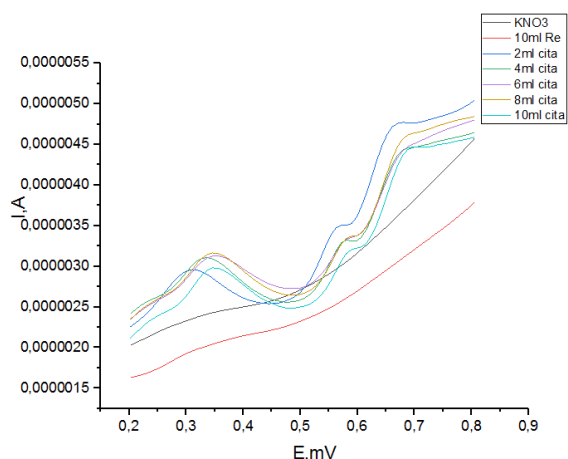


Figure 4 – Polarization oxidation curves of 10 ml of 0.001M perrhenate ions in the presence of 0.001 M citric acid in 0.1M KNO_3 background solution

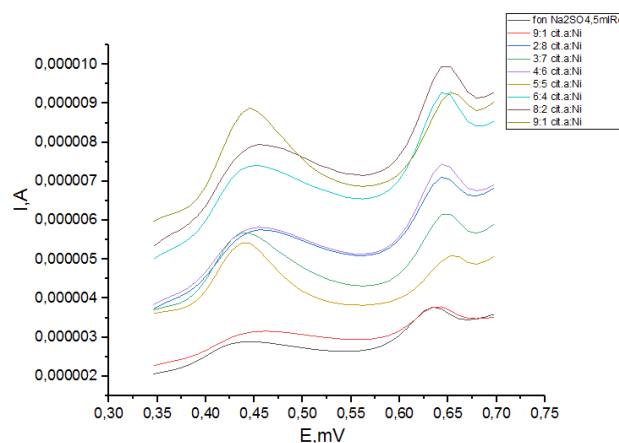


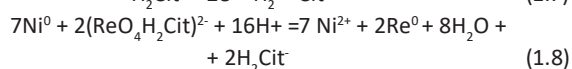
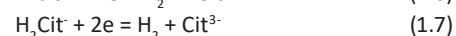
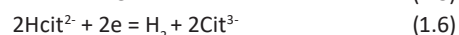
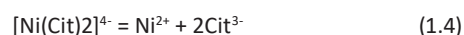
Figure 6 – Polarization oxidation curves of 0.001 M perrhenate ions in the presence of 0.001 M nickel sulfate and citric acid in the different ratio of $\text{NiSO}_4:\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_8$

predicted that they might indicate the oxidation potentials of following compounds $\text{ReO}_4^-/\text{Re}^0$, +36 V, $\text{ReO}_4^-/\text{ReO}_2$ +0.594 V, $\text{ReO}_4^-/\text{ReO}$ +0.77 V.

The following solutions were taken for further investigation: Na_2SO_4 (0.1 M) 10 ml, H_2SO_4 (0.1 M) 10 ml, NH_4ReO_4 (0.001 M) 10 ml, nickel and citrate ions' volume ratio at 1:9, 2:8, 3:7, 4:6, 5:5, 6:4, 7:3, 8:2, 1:9. As it is observed (Figure 5), the reduction process was around at -0.45V potential.

The alloy of nickel and rhenium is reduced on the surface of electrode. From Figure 6 two anodic dissolution processes were noticed, first one corresponds to 0.45 V potential, second – to 0.65 V potential. They confirm that the first peak is the peak of nickel oxidation; the second one corresponds to the rhenium oxidation process.

The reaction of these processes explained in following way as given below. According to investigation of Noar [25] during adsorption process of nickel on surface of electrode occur intermediate space, which create proper condition to reduction process of perrhenate ions until metallic form.



3.2 Results obtained from X-ray analysis

X-ray analysis spectra of deposited film was carried out. Rhenium deposition from Na_2SO_4 and KNO_3 in the presence of citric acid were about 60.83-65.5 and 92.92-93.65 % respectively (Table 1). According to X-ray analysis, codeposited nickel and rhenium alloy content found to be about 80.94-82.52 % rhenium and about 14.10-11.83 % of nickel with impurities of 4.96-5.66 %.

Appearance of obtained films after electrolysis was different. In the first experiment, the color of coated film was between grey and black. In the second experiment, the film color was black, in the third – it was shiny yellow. The film obtained in the third experiment proved the reduction of the

alloy, as the color of the film became shiny. The further investigation of the obtained film by SEM and EDS methods has been shown in Table 2. It should be noticed, in the first experiment in sodium sulfate background electrolyte deposited film was not uniform. In case of the second experiment, the deposited film in potassium electrolyte was more densely located comparing with the first experiment. Nevertheless, there are still empty places between deposited particles. According to the third experiment, it can be concluded that the alloy has very high density, therefore, in Table 3 it cannot be seen as porous film.

Table 1 – X-ray data and deposited film mass after electrolysis

Experiment	Content	Re, %	Ni, %	Other impurities, %	Deposited Re_xO_y and ReNi after electrolysis, (Δm), g
$\text{Na}_2\text{SO}_4, \text{C}_6\text{H}_7\text{O}_8$		60.83-65.5		37.51-25.54	0.0008
$\text{KNO}_3, \text{C}_6\text{H}_7\text{O}_8$		92.92-93.65		7.08-6.35	0.0009
$\text{Na}_2\text{SO}_4, \text{NiSO}_4, \text{C}_6\text{H}_7\text{O}_8$		80.94-82.52	14.10-11.83	4.96-5.66	0.0018

Table 2 – The appearance of graphite electrodes after electrolysis in the presence of depolarizer NH_4ReO_4 in following supporting electrolytes

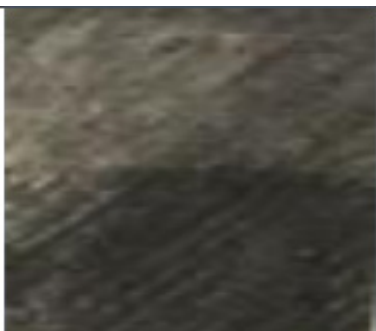
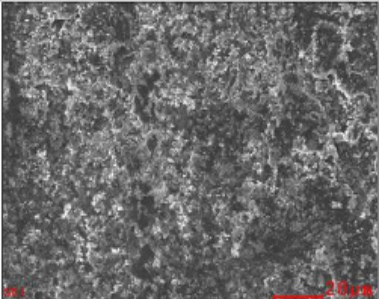
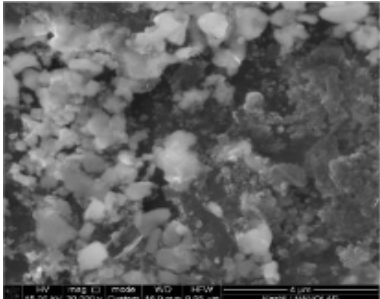
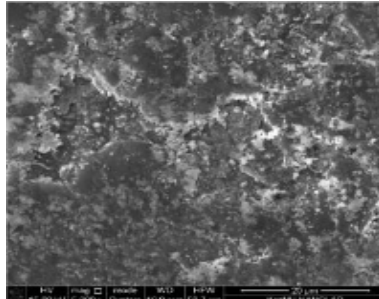
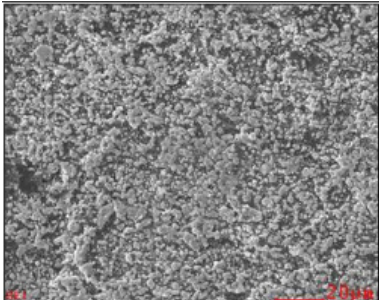
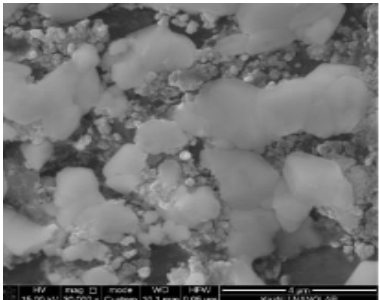
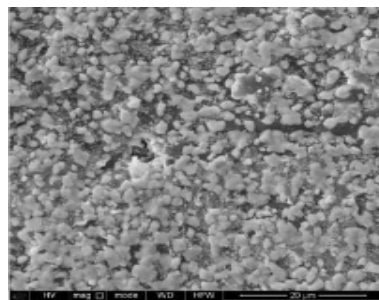
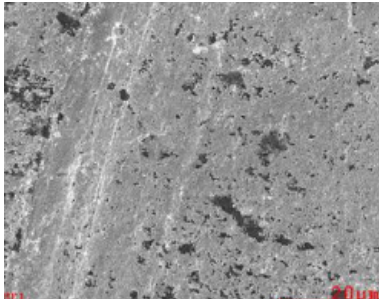
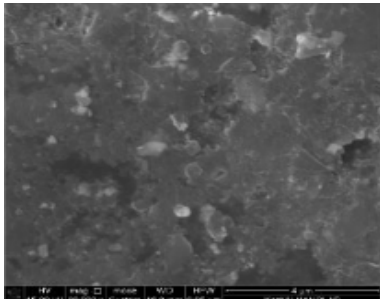
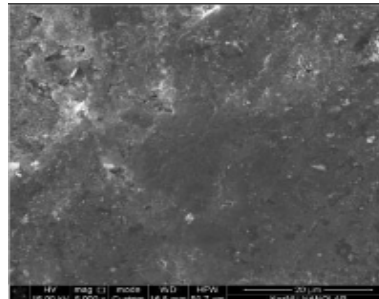
Na_2SO_4 and citrate bath	KNO_3 and citrate bath	Na_2SO_4 , citrate and NiSO_4
		

Table 3 – SEM and EDS pictures of obtained films after electrolysis in the presence of depolarizer NH_4ReO_4 in following supporting electrolytes:

20um, EDS Na_2SO_4 and citrate bath	30000x, SEM KNO_3 and citrate bath	5000x, SEM Na_2SO_4 , citrate and NiSO_4
		
		
		

4. Conclusion

The deposition of rhenium in the presence of citric acid using KNO_3 , Na_2SO_4 background electrolytes on graphite electrode was studied. The recovery and oxidation potentials of rhenium in these electrolytes were determined using cyclic voltammetry. The content and morphology of deposited film on electrode was identified by using X-ray method and SEM method. Deposited film in the background electrolyte of sodium sulfate was non-uniform. It was observed that the reduction potential of perrhenate ions from Na_2SO_4 in the presence of citric acid was not experienced potential shift, but current density decrease was observed. In oxidation area with addition of citric acid into the cell shift of the initial first peak from 0.25V to 0.35V potential and from 0.5V to 0.6V potential was detected by indicating inhibitor effect of citric acid. In case of KNO_3 background electrolyte the addition of citric acid into the system shifted reduction potential of perrhenate ions from

-0.35V to -0.55V showing also inhibitory effect of citric acid into reduction potential. In the oxidation potentials multi peaks appeared by addition of citric acid which was not detected from KNO_3 without citric acid. The film was deposited more dense with more rhenium content from the potassium nitrate than from sodium sulfate electrolyte in the range 92.92-93.65 and 60.83-65.5 respectively. In presence of nickel sulfate and citric acid the yield of deposited alloy contained 80.94-82.52 % rhenium and about 14.10-11.83 % of nickel with impurities 4.96-5.66% which was confirmed by X-Ray analysis. Reduction potential corresponded to -0.5V. Two oxidation peaks was detected at 0.45V and 0.65V.

Acknowledgments

The research work was conducted within the project of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan 0143/PCF-14 Program "Fundamental bases of

processes based on electrochemical transformations” Project “Kinetics and mechanism of discharge-ionization of rare metals on electrodes of different nature”. We highly appreciate the Eduard-Florian Surdeanu’s help, English teacher at Nazarbayev Intellectual School.

References (GOST)

- 1 Uscategui A.V., Mosquera E., Cifuentes L. Transmission electron microscopy study of electrodeposited rhenium and rhenium oxides // *Materials Letters*. – 2013. – Vol.94. – P.44-46.
- 2 Naumov A.V. Rhythms of rhenium // *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. – 2008. – Vol.48, Is.6. – P.418-423.
- 3 Polyak D.E. Rhenium [Advance release]. – 2011.
- 4 Casas J.M., Sepúlveda E., Bravo L., Cifuentes L. Crystallization of sodium perrhenate from $\text{NaReO}_4\text{--H}_2\text{O--C}_2\text{H}_5\text{OH}$ solutions at 298 K // *Hydrometallurgy*. – 2011. – Vol.113-114. – P.192-194.
- 5 Cao H., Chai D., Wu L., Zheng G. Communication—A Mechanistic Study on Electrodeposition of Rhenium from Acidic Solution of Ammonium Perrhenate // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2017. – Vol.164, Is.13. – P.D825-D827 .
- 6 Veerakumar P., Rajkumar C., Chen S.M., Thirumalraj B., Lin K.C. Activated porous carbon supported rhenium composites as electrode materials for electrocatalytic and supercapacitor applications // *Electrochimica Acta*. – 2018. – Vol.271. – P.433-447.
- 7 Zhulikov V.V., Gamburg Y.D. Electrodeposition of rhenium and its alloys // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2016. – Vol.52, Is.9. – P.847-857.
- 8 Ni J.Q., Han K.Q., Yu M.H., Zhang C.Y. Effect of sodium citrate on electrochemical behaviour of copper in acid bath // *Materials Science Forum*. – 2018. – Vol.913. – P.445-450.
- 9 Li C., Li X., Wang Z., Guo H. Mechanism of nanocrystalline nickel electrodeposition from novel citrate bath // *Rare Metal Materials and Engineering*. – 2015. – Vol.44, Is.7. – P.1561-1567.
- 10 Dolmatov V.Y., Rudenko D. V., Burkat G.K., Aleksandrova A.S., Vul’ A.Y., Aleksenskii A.E., Kozlov A.S., Myllymäki V., Vehanen A., D’yakov I.A., Dorokhov A.O., Kiselev M.N. A Study of the process of gold plating from citrate and phosphate electrolytes in the presence of modified detonation nanodiamonds // *Journal of Superhard Materials*. – 2019. – Vol.41, Is.3. – P.169-177.
- 11 Kazimierzak H., Szymkiewicz K., Rogal Ł., Gileadi E., Eliaz N. Direct current electrodeposition of Zn–SiC nanocomposite coatings from citrate bath // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2018. – Vol.165, Is.11. – P.D526-D535.
- 12 Belevskii S.S., Gotelyak A.V., Yushchenko S.P., Dikuser A.I. Electrodeposition of nanocrystalline Fe–W coatings from a citrate bath // *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. – 2019. – Vol.55, Is.2. – P.119-129.
- 13 Kuznetsov V.V., Golyanin K.E., Ladygina Y.S., Pshenichkina T.V., Lyakhov B.F., Pokholok K.V. Electrodeposition of iron–molybdenum alloy from ammonium–citrate solutions and properties of produced materials // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2015. – Vol.51, Is.8. – P.748-757.
- 14 Benaicha M., Allam M., Dakhouche A., Hamla M. Electrodeposition and characterization of W–rich NiW alloys from citrate electrolyte // *International Journal of Electrochemical Science*. – 2016. – Vol.11, Is.9. – P.7605-7620.
- 15 Ye T., Institute of Microelectronics of Chinese Academy of Sciences, IEEE Electronics Packaging Society, Zhongguo dian zi xue hui. Electronics Manufacturing & Packaging Technology Society, Fu dan da xue (Shanghai C., Institute of Electrical and Electronics Engineers Di shi ba jie dian zi feng zhuang ji shu guo ji hui yi) // *The 19th International Conference on Electronic Packaging Technology*. – 2018. – August 8-11, Shanghai, China.
- 16 Bersirova O.L., Kublanovsky V.S. Nickel–Rhenium electrolytic alloys: Synthesis, structure, and corrosion properties // *Materials Science*. – 2019. – Vol.54, Is.4. – P.506-511.
- 17 Yapontseva Y.S., Kublanovsky V.S., Vyshnevskiy O.A. Electrodeposition of CoMoRe alloys from a citrate electrolyte // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – Vol.766. – P.894-901.
- 18 Hahn B.P., May R.A., Stevenson K.J. Electrochemical deposition and characterization of mixed–valent rhenium oxide films prepared from a perrhenate solution // *Langmuir*. – 2007. – Vol.23, Is.21. – P.10837-10845.
- 19 Méndez E., Cerdá M.F., Castro Luna A.M., Zinola C.F., Kremer C., Martins M.E. Electrochemical behavior of aqueous acid perrhenate–containing solutions on noble metals: critical review and new experimental evidence // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2003. – Vol.263, Is.1. – P.119-132.
- 20 Salakhova E., Majidzade V., Novruzova F., Kalantarova P., Huseynova R. The electrodeposition of rhenium in alkaline and acidic electrolytes // *Journal of Chemistry and Chemical Engineering*. – 2012. – Vol.6. – P.489-494.
- 21 Vargas–Uscategui A., Mosquera E., Chornik B., Cifuentes L. Electrocatalysis of the hydrogen evolution reaction by rhenium oxides electrodeposited by pulsed–current // *Electrochimica Acta*. – 2015. – Vol.178. – P.739-747.
- 22 Cao H., Chai D., Wu L., Zheng G. Communication — A mechanistic study on electrodeposition of rhenium from acidic solution of ammonium perrhenate // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2017. – Vol.164, Is.13. – P.D825-D827.
- 23 Huang Q., Hu Y. Electrodeposition of superconducting rhenium with water–in–salt electrolyte // *Journal of the Electrochemical*

Society. – 2018. – Vol.165, Is.16. – P.D796-D801.

24 Elgrishi N., Rountree K.J., McCarthy B.D., Rountree E.S., Eisenhart T.T., Dempsey J.L. A practical beginner's guide to cyclic voltammetry // *Journal of Chemical Education*. – 2018. – Vol.95, Is.2. – P.197-206.

25 Naor A., Eliaz N., Gileadi E. Electrodeposition of rhenium–nickel alloys from aqueous solutions // *Electrochimica Acta*. – 2009. – Vol.54, Is.25. – P.6028-6035.

References

- 1 Uscategui AV, Mosquera E, Cifuentes L (2013) *Mater Lett* 94:44-46. <http://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.12.005>
- 2 Naumov AV (2008) *Russ J Non-Ferrous Met* 48:418-423. <http://doi.org/10.3103/s1067821207060089>
- 3 Polyak DE (2011) Rhenium [Advance Release].
- 4 Casas JM, Sepúlveda E, Bravo L, Cifuentes L (2011) *Hydrometallurgy* 113-114:192-194. <http://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.12.022>
- 5 Cao H, Chai D, Wu L, Zheng G (2017) *J Electrochem Soc* 164:D825-D827. <http://doi.org/10.1149/2.0871713jes>
- 6 Veerakumar P, Rajkumar C, Chen SM, Thirumalraj B, Lin KC (2018) *Electrochim Acta* 271:433-447. <http://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.03.165>
- 7 Zhulikov V V., Gamburg YD (2016) *Russ J Electrochem* 52:847-857. <http://doi.org/10.1134/s102319351609010x>
- 8 Ni JQ, Han KQ, Yu MH, Zhang CY (2018) *Mater Sci Forum* 913:445-450. <http://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.913.445>
- 9 Li C, Li X, Wang Z, Guo H (2015) *Rare Met Mater Eng* 44:1561-1567. [http://doi.org/10.1016/s1875-5372\(15\)30093-x](http://doi.org/10.1016/s1875-5372(15)30093-x)
- 10 Dolmatov VY, Rudenko D V., Burkat GK, Aleksandrova AS, Vul' AY, Aleksenskii AE, et al. (2019) *J Superhard Mater* 41:169-177. <http://doi.org/10.3103/S1063457619030043>
- 11 Kazimierczak H, Szymkiewicz K, Rogal Ł, Gileadi E, Eliaz N (2018) *J Electrochem Soc* 165:D526-D535. <http://doi.org/10.1149/2.0421811jes>
- 12 Belevskii SS, Gotelyak A V., Yushchenko SP, Dikuser AI (2019) *Surf Eng Appl Electrochem* 55:119-129. <http://doi.org/10.3103/S1068375519020054>
- 13 Kuznetsov VV, Golyanin KE, Ladygina YS, Pshenichkina TV, Lyakhov BF, Pokholok KV (2015) *Russ J Electrochem* 51:748-757. <http://doi.org/10.1134/S1023193515080066>
- 14 Benaicha M, Allam M, Dakhouch A, Hamla M (2016) *Int J Electrochem Sci* 11:7605-7620. <http://doi.org/10.20964/2016.09.17>
- 15 Ye T, Institute of Microelectronics of Chinese Academy of Sciences, IEEE Electronics Packaging Society, Zhongguo dian zi xue hui. Electronics Manufacturing & Packaging Technology Society, Fu dan da xue (Shanghai C, Institute of Electrical and Electronics Engineers Di shi ba jie dian zi feng zhuang ji shu guo ji hui yi = the 19th International Conference on Electronic Packaging Technology : August 8-11, Shanghai, China. ISBN 9781538663868
- 16 Bersirova OL, Kublanovsky VS (2019) *Mater Sci* 54:506-511. <http://doi.org/10.1007/s11003-019-00211-4>
- 17 apontseva YS, Kublanovsky VS, Vyshnevskiy OA (2018) *J Alloy Comp* 766:894-901. <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.07.018>
- 18 Hahn BP, May RA, Stevenson KJ (2007) *Langmuir* 23:10837-10845. <https://doi.org/10.1021/la701504z>
- 19 Méndez E, Cerdá MF, Castro Luna AM, Zinola CF, Kremer C, Martins ME (2003) *J Colloid Interface Sci* 263:119-132. [http://doi.org/10.1016/S0021-9797\(03\)00165-6](http://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00165-6)
- 20 Salakhova E, Majidzade V, Novruzova F, Kalantarova P, Huseynova R (2012) *J Chem Chem Eng* 6:489-494.
- 21 Vargas-Uscategui A, Mosquera E, Chornik B, Cifuentes L (2015) *Electrochim Acta* 178:739-747. <http://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.08.065>
- 22 Cao H, Chai D, Wu L, Zheng G (2017) *J Electrochem Soc* 164:D825-D827. <http://doi.org/10.1149/2.0871713jes>
- 23 Huang Q, Hu Y (2018) *J Electrochem Soc* 165:D796-D801. <http://doi.org/10.1149/2.0261816jes>
- 24 Elgrishi N, Rountree KJ, McCarthy BD, Rountree ES, Eisenhart TT, Dempsey JL (2018) *J Chem Educ* 95:197-206. <http://doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00361>
- 25 Naor A, Eliaz N, Gileadi E (2009) *Electrochim Acta* 54:6028-6035. <http://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.03.003>

Расчет стандартных электродных потенциалов электрохимического восстановления ванадиевых соединений: подбор функционала плотности

С.Н. Тусупбаев*, Г.М. Кудайбергенова

Институт полимерных материалов и технологий, Алматы, Казахстан
*E-mail: samat.tussupbayev@gmail.com

Впервые проведено систематическое исследование по выявлению оптимального метода функционала плотности для расчета стандартных электродных потенциалов электрохимического восстановления ванадиевых соединений. Для тестирования были выбраны шесть функционалов плотности различного типа: локальные OLYP и M06L, гибридные O3LYP и B3LYP, а также мета-гибридные функционалы TPSSh и M06. В ходе исследования локальные и гибридные функционалы с относительно высоким вкладом хартри-фоковского обменного взаимодействия показали неудовлетворительные результаты. В частности, широко используемый гибридный функционал B3LYP для одной из полуреакций протекающих в ВПРА, а именно для превращения $V^{III} \rightarrow V^{II}$ вместо отрицательного значения стандартного потенциала получено положительное. Среди использованных в тестировании функционалов наименьшее отклонение от экспериментальных данных показал мета-гибридный функционал TPSSh с 10%-ным вкладом хартри-фоковского обменного взаимодействия. Предложена оптимальная схема расчета для исследования окислительно-восстановительных реакций ванадиевых соединений.

Ключевые слова: теория функционала плотности; базисный набор; стандартный электродный потенциал; оптимизация геометрии.

Ванадий қосылыстарының электрохимиялық тотықсыздану стандартты электродты потенциалдарын есептеу: тығыздық функционалын таңдау

С. Н. Түсіпбаев*, Г. М. Құдайбергенова

Полимерлік материалдар және технологиялар институты, Алматы, Қазақстан
*E-mail: samat.tussupbayev@gmail.com

Ванадий қосылыстарын электрохимиялық тотықсыздану стандартты электродты потенциалдарын есептеу үшін тығыздық функционалының оңтайлы әдісін анықтау бойынша алғаш рет жүйелі зерттеу жүргізілді. Тестілеу үшін алты тығыздық функционалы таңдалды: жергілікті OLYP және M06L, гибриді O3LYP пен B3LYP, сондай-ақ мета-гибриді TPSSh және M06 функционалдары. Зерттеу барысында жергілікті және Хартри-Фок алмасу әрекеттесуі үлесі салыстырмалы жоғары гибриді функционалдар қанағаттанғысыз нәтижелер көрсетті. Атап айтқанда, кеңінен пайдаланылатын гибридік функционалы B3LYP ванадийлі ағынды редокс-аккумуляторларда өтетін жартылай реакциялардың бірі, яғни $V^{III} \rightarrow V^{II}$ айналдыру үшін ол стандартты потенциалдың теріс мәнінің орнына оң мәнін береді. Тестілеуде қолданылған функционалдардың ішінде эксперименталды деректерден ең аз ауытқу Хартри-Фок алмасу әрекеттесуі 10% үлесімен TPSSh мета-гибриді функционалы көрсетті. Ванадий қосылыстарының тотығу-тотықсыздану реакцияларын зерттеу үшін есептеудің оңтайлы схемасы ұсынылған.

Түйінді сөздер: тығыздық функционал теориясы; базистік жинақ; стандартты электродтық потенциал; геометрияны оңтайландыру.

Benchmark study of the performance of density functional theory for reduction potentials of vanadium compounds

S.N. Tussupbayev*, G.M. Kudaibergenova

Institute of Polymer Materials and Technologies, Almaty, Kazakhstan
*E-mail: samat.tussupbayev@gmail.com

A systematic benchmark study was performed for the first time to investigate the performance of density functional theory for calculation of reduction potentials of vanadium compounds. Six density functionals of different types were selected for testing: local OLYP and M06L, global hybrid O3LYP and B3LYP, as well as, meta-hybrid functionals TPSSh and M06. Local and hybrid functionals with a relatively high contribution of Hartree-Fock exchange showed unsatisfactory results. In particular, the widely used hybrid functional B3LYP for the transformation $V^{III} \rightarrow V^{II}$ occurring in the vanadium redox flow battery yields a negative value of the standard potential instead of a positive one. Among the tested functionals the smallest deviation from the experimental data provides the meta-hybrid functional TPSSh with a 10% contribution of the Hartree-Fock exchange. The computational protocol to calculate redox potentials of vanadium compounds is suggested.

Keywords: density functional theory; basis set; standard electrode potential; geometry optimization.



Расчет стандартных электродных потенциалов электрохимического восстановления ванадиевых соединений: подбор функционала плотности

С.Н. Тусупбаев* , Г.М. Кудайбергенова

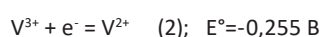
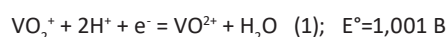
Институт полимерных материалов и технологий, Алматы, Казахстан

*E-mail: samat.tussupbayev@gmail.com

1. Введение

За последние несколько десятилетий системы хранения энергии, основанные на проточных редокс-аккумуляторах (ПРА), привлекли к себе значительный интерес [1,2]. Принцип их работы основан на взаимодействии двух жидких «заряженных» электролитов, прогоняемых насосами через особую ячейку, где производится выработка электрического тока. Каждый электролит находится в своем баке, а при прохождении через ячейку они разделены мембраной-сепаратором, через которую проходят ионы, как и в обычном аккумуляторе. Среди всех исследованных проточных редокс-аккумуляторов, ванадиевые проточные редокс-аккумуляторы (ВПРА), впервые предложенные исследовательской группой М. Skyllas-Kazacos [3], зарекомендовали себя с лучшей стороны, обладая такими свойствами, как высокая электрохимическая активность, емкость, обратимость и низкие эксплуатационные расходы [4].

ВПРА имеющиеся на сегодняшний день на рынке используют электролиты на основе серной кислоты, содержащие редокс-пару V^{2+}/V^{3+} в прикатодном пространстве и VO^{2+}/VO_2^{+} – в прианодном. Окислительно-восстановительные реакции, протекающие на аноде и катоде описываются, соответственно, уравнениями 1 и 2.



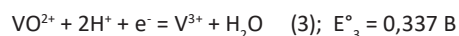
Стандартный потенциал ячейки при концентрациях ионов 1 моль/л и при температуре 25°C, следовательно, составляет 1,256 В [5].

В водном растворе ванадий встречается в степенях окисления +2, +3, +4 и +5. Самой устойчивой является степень окисления +4 в виде ванадиевого оксо-иона VO^{2+} . Ванадий (V) наиболее устойчив в присутствии воздуха, тогда как ванадий (II) является наименее стабильным и легко окисляется воздухом [6]. Сольватированные структуры катионов V^{2+} , V^{3+} , VO^{2+} и VO_2^{+} и их динамика были исследованы ранее различными методами. Катионы V^{2+} и V^{3+} образуют в воде октаэдрические гексааквакомплексы $[V(H_2O)_6]^{2+}$ и $[V(H_2O)_6]^{3+}$ [7-9]. У катиона VO^{2+} также октаэдрическая структура с пятью молекулами воды и оксо-лигандом в координационной сфере [9-12]. В оптимизированной геометрии октаэдрическая структура $[VO(H_2O)_5]^{2+}$ искажена отталкиванием оксо-лигандом и атомами кислорода воды [9,11], а осевая длина связи V–O длиннее средней экваториальной связи V–O. Для катиона VO_2^{+} были предложены две различные структуры аквакомплексов: октаэдрическая $[VO_2(H_2O)_4]^{+}$ [9,13,14] и бипирамидальная $[VO_2(H_2O)_3]^{+}$ [9,13,15]. Однако в результате расчетов было установлено, что бипирамидальная структура устойчивее октаэдрической [9,13,15], и поэтому бипирамидальная структура является наиболее стабильной и доминирующей для гидратированного VO_2^{+} .

Квантово-химические расчеты, и в частности, расчеты с использованием методов теории функционала плотности [16] зарекомендовали себя с лучшей стороны в последнее время для расчета термодинамических и кинетических параметров, изучения электронного строения и механизмов химических реакций. Данные методы одновременно являются экономными с точки зрения использования машинного времени и относительно точными при условии правильного выбора функционала и базисного набора. Однако зачастую исследователи

используют широко используемые функционалы, типа B3LYP, не проводя предварительных исследований по изучению их точности, что может приводить к значительной ошибке в их результаты.

В настоящей работе проведены тестовые расчеты с целью выбора оптимального метода функционала плотности и базисного набора для аккуратного воспроизведения термодинамических характеристик, а именно стандартных электродных потенциалов окислительно-восстановительных реакций ванадиевых соединений. Для расчетов были выбраны известные реакции 1 и 2 приведенные выше, а также реакция перехода V^{IV} в V^{III} [5]:



2. Расчетная часть

Все расчеты проводились с использованием программного комплекса Gaussian 09 Revision C.01 [17]. Для калибровочных расчетов были выбраны 6 функционалов различных типов: локальные и гибридные. Среди локальных были использованы GGA (Обобщенное Градиентное Приближение, Generalized Gradient Approximation) функционал OLYP [18-21] и мета-GGA функционал M06L [22]. Использовались гибридные функционалы с различным вкладом хартри-фоковского обменного взаимодействия: глобально гибридные функционалы O3LYP (12% HF) [23], B3LYP (20% HF) [24-27], а также мета-гибридные функционалы TPSSH (10% HF) [28, 29] и M06 (27% HF) [30]. Оптимизация геометрии проводилась с использованием функционалов M06L и B3LYP в сочетании с двухэкспонентным базисным набором def2-SVP [31]. В дальнейшем данный базисный набор будет обозначаться как BS1. Дальнейшие расчеты энергии для оптимизированных геометрий были выполнены с использованием вышеуказанных шести функционалов в сочетании с трехэкспонентными базисными наборами def2-TZVP [31] и расширенного aug-cc-pVTZ [32-34], которые в дальнейшем будут обозначаться как BS2 и BS3, соответственно. Природа стационарных точек была подтверждена аналитическим расчетом колебательных частот в рамках гармонического приближения.

Ионы V^{2+} , V^{3+} и VO^{2+} рассчитывались как системы с открытой оболочкой, в то время как VO_2^+ является системой с закрытой оболочкой. Кроме того, V^{2+} и V^{3+} рассматривались как высокоспиновые системы, так как низкоспиновые конфигурации значительно менее устойчивы.

Учет сольватации проводился использованием одного из вариантов модели поляризуемого континуума, Solvation Model based on Density (SMD) [35], с улучшенной параметризацией для воспроизведения энергий сольватации. В работе использовалась диэлектрическая постоянная $\epsilon = 78.3553$ для воды в качестве растворителя.

Стандартные редокс-потенциалы рассчитывались с использованием термодинамического цикла Борна-Хабера по формуле:

$$E_{\text{rel,SHE}}(A|B) = -\frac{\Delta_r G_s^\circ(A|B)}{nF} - E_{\text{abs}}^\circ(\text{SHE}), \quad (4)$$

где F – постоянная Фарадея, n – количество молей электронов на моль продуктов, $E_{\text{abs}}^\circ(\text{SHE})$ – стандартный водородный потенциал, для которого в данной работе было принято значение 4,422 В [36], и, наконец, $\Delta_r G_s^\circ(A|B)$ – энергия Гиббса реакции в растворе, которая связана со стандартной энергией Гиббса реакции в газовой фазе $\Delta_r G_g^\circ(A|B)$ энергиями сольватации продуктов B и исходных веществ A выражением:

$$\Delta_r G_s^\circ(A|B) = \Delta_r G_g^\circ(A|B) + \sum_i \Delta G_{\text{solv}}^\circ(B_i) - \sum_i \Delta G_{\text{solv}}^\circ(A_i) \quad (5)$$

Энергия Гиббса реакции в газовой фазе в свою очередь рассчитывается согласно закону Гесса:

$$\Delta_r G_g^\circ(A|B) = \sum_i \Delta G_g^\circ(B_i) - \sum_i \Delta G_g^\circ(A_i) - G_g^\circ(e^-). \quad (6)$$

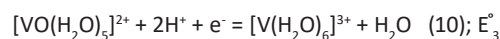
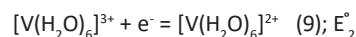
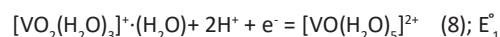
где $G_g^\circ(e^-) = 0,00$ эВ.

Для характеристики точности используемого функционала плотности рассчитывалось среднее абсолютное отклонение (Δ) по формуле:

$$\Delta = |E_{\text{экс.}} - E_{\text{теор.}}|/3 \quad (7)$$

3. Результаты и обсуждение

Ранее было установлено [6-15], что гидратированный ванадий в четырех степенях окисления находится в виде аквакомплексов, оптимизированные геометрии которых приведены на рисунке. Для ванадия в высшей степени окисления была выбрана наиболее устойчивая бипирамидальная структура. Уравнения реакций 1-3 для гидратированных форм ванадия можно записать следующим образом:



Исходные данные, из которых рассчитывались по вышеприведенным уравнениям энергии Гиббса реакций в растворе, приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 – Электронные энергии, энергии Гиббса в газовой фазе и сольватации, а также энергия Гиббса в воде, рассчитанная по циклу Борна-Хабера для геометрий оптимизированных методом M06L/BS1

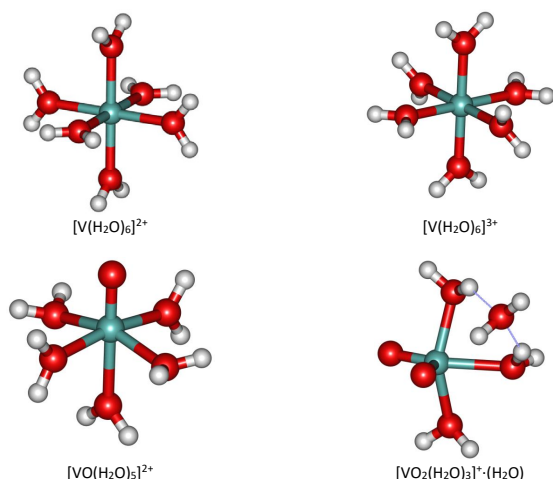
	E(BS1), а.е.*	E(BS2), а.е.	ΔG_g° (BS2), а.е.	$\Delta G_{\text{sol}}^\circ$ (BS1), ккал/моль	ΔG_s° (BS2), ккал/моль
$[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	-1401,6415	-1402,2759	-1402,1596	-198,0	-880067,1
$[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	-1401,0652	-1401,7027	-1401,5863	-454,6	-879964,1
$[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	-1400,4120	-1401,0493	-1400,9557	-218,5	-879332,2
$[\text{VO}_2(\text{H}_2\text{O})_3]^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})$	-1399,5725	-1400,2135	-1400,1400	-86,4	-878688,3

Примечание: а.е. – атомные единицы

Таблица 2 – Электронные энергии, энергия Гиббса в газовой фазе и сольватации, а также энергия Гиббса в воде, рассчитанная по циклу Борна-Хабера для геометрий оптимизированных методом B3LYP/BS1

	E(BS1), а.е.	E(BS2), а.е.	ΔG_g° (BS2), а.е.	$\Delta G_{\text{sol}}^\circ$ (BS1), ккал/моль	ΔG_s° (BS2), ккал/моль
$[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	-1401,7312	-1402,4146	-1402,3066	-197,4	-880158,9
$[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	-1401,1596	-1401,8375	-1401,7249	-454,4	-880050,8
$[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	-1400,4918	-1401,1695	-1401,0786	-218,5	-879409,3
$[\text{VO}_2(\text{H}_2\text{O})_3]^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})$	-1399,6394	-1400,3206	-1400,2500	-86,4	-878757,3

Как видно из данных таблиц 1 и 2, влияние природы функционала плотности на энергию Гиббса сольватации, $\Delta G_{\text{sol}}^\circ$, минимально. Энергия Гиббса сольватации, как и следовало ожидать, закономерно убывает с зарядом аквакатиона.

**Рисунок 1** – Оптимизированные геометрии аквакомплексов $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ и $[\text{VO}_2(\text{H}_2\text{O})_3]^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})$ рассчитанные методом M06L/def2-SVP

Значения стандартных электродных потенциалов реакций (8)–(10), рассчитанные разными функционалами в сочетании с базисным набором BS2 для геометрий

оптимизированных методами M06L/BS1 и B3LYP/BS1 представлены в таблицах 3 и 4, соответственно. Как видно из этих данных, локальные функционалы, OLYP и M06L, занижают стандартные потенциалы E_1° и E_3° . Причем OLYP занижает потенциалы настолько, что E_3° становится отрицательным. Как следствие, данный метод самый неточный, так как у него самое высокое максимальное и среднее абсолютное отклонение, Δ_{max} и $\bar{\Delta}$, соответственно. Функционал M06L значительно точнее, Δ_{max} и $\bar{\Delta}$ почти в 2 раза меньше, чем у OLYP, но все еще дает неудовлетворительные результаты. С другой стороны, гибридные функционалы гораздо точнее локальных в предсказании стандартных потенциалов E_1° и E_3° . В частности, B3LYP дает наиболее близкое к экспериментальному значение E_1° (0,948 В), а M06 – к экспериментальному значению E_3° (0,345 В). При этом они систематически завышают значения стандартного потенциала E_2° , что приводит к тому, что его значения становятся положительными. В результате, несмотря на то, что среднее абсолютное отклонение Δ у функционала B3LYP имеет довольно низкие значения (0,180 и 0,242), максимальное абсолютное отклонение Δ_{max} при этом достигает 0,518 В. Таким образом, локальные и гибридные функционалы с относительно высоким вкладом хартри-фоковского обменного взаимодействия (20% и более) показывают неудовлетворительные результаты.

«Золотой серединой» выступает функционал TPSSH с 10%-ным вкладом хартри-фоковского обменного взаимодействия. Он хотя и менее точен в воспроизведении стандартных потенциалов E_1° и E_3° , но зато правильно

Таблица 3 – Значения стандартных потенциалов реакций (8)-(10), рассчитанные разными методами и их максимальное и среднее абсолютное отклонения $\Delta_{\max}$ и $\bar{\Delta}$ от экспериментальных значений. Оптимизация геометрий проводилась методом M06L/BS1

Метод	%HF	$E_{1'}^{\circ}$, В	$E_{2'}^{\circ}$, В	$E_{3'}^{\circ}$, В	$\Delta_{\max}$, В	$\bar{\Delta}$, В
OLYP/BS2	0	0,175	-0,168	-0,301	0,826	0,517
M06L/BS2	0	0,554	-0,058	0,135	0,447	0,282
TPSSH/BS2	10	0,725	-0,258	0,285	0,276	0,110
O3LYP/BS2	12	0,694	0,099	0,167	0,354	0,277
B3LYP/BS2	20	0,948	0,079	0,489	0,334	0,180
M06/BS2	27	0,870	0,144	0,483	0,399	0,225
TPSSH/BS3	10	0,743	-0,292	0,359	0,258	0,106
Эксп.	-	1,001	-0,255	0,337	-	-

Таблица 4 – Значения стандартных потенциалов реакций (8)-(10), рассчитанные разными методами и их максимальное и среднее абсолютное отклонения $\Delta_{\max}$ и $\bar{\Delta}$ от экспериментальных значений. Оптимизация геометрий проводилась методом B3LYP/BS1

Метод	%HF	$E_{1'}^{\circ}$, В	$E_{2'}^{\circ}$, В	$E_{3'}^{\circ}$, В	$\Delta_{\max}$, В	$\bar{\Delta}$, В
OLYP/BS2	0	0,106	0,044	-0,360	0,895	0,630
M06L/BS2	0	0,585	0,182	0,032	0,437	0,386
TPSSH/BS2	10	0,703	-0,091	0,256	0,298	0,181
O3LYP/BS2	12	0,620	0,301	0,106	0,556	0,389
B3LYP/BS2	20	0,904	0,263	0,448	0,518	0,242
M06/BS2	27	0,866	0,419	0,345	0,674	0,272
TPSSH/BS3	10	0,721	-0,125	0,331	0,280	0,139
Эксп.	-	1,001	-0,255	0,337	-	-

воспроизводит знак потенциала $E_{2'}^{\circ}$, и дает значения близкие к экспериментальным (-0,258 и -0,091 В). В результате, у функционала TPSSH самое низкое отклонение от экспериментальных данных среди тестируемых функционалов. Интересно отметить, что функционал O3LYP со схожим вкладом хартри-фоковского обменного взаимодействия (12%) значительно менее точен. Среднее абсолютное отклонение $\bar{\Delta}$ у O3LYP даже больше, чем у локального функционала M06L. Этот факт, а также неудовлетворительные результаты функционала OLYP, указывают на то, что обменный функционал OPTX в сочетании с корреляционным функционалом LYP малопригоден для расчета окислительно-восстановительных реакций соединений ванадия.

Далее стандартные потенциалы были рассчитаны с использованием функционала TPSSH и расширенного базисного набора BS3. Как видно из таблиц 3 и 4, базисный набор BS3 позволяет получить более низкие значения $\Delta_{\max}$ и $\bar{\Delta}$, т.е. более точные результаты, по сравнению с BS2.

Сравнение значений $\bar{\Delta}$ в таблицах 3 и 4, позволяет заключить, что из двух методов M06L/BS1 и B3LYP/BS1 предпочтительным для оптимизации геометрии является

более экономный M06L/BS1, так как он обеспечивает более высокую точность расчета.

Таким образом, в результате тестовых расчетов для исследования окислительно-восстановительных реакций ванадиевых соединений была предложена следующая схема расчета: оптимизация геометрии с использованием мета-GGA функционала M06L и базисного набора def2-SVP; последующий расчет энергии мета-гибридным функционалом TPSSH в сочетании с расширенным базисным набором aug-cc-pVTZ.

4. Заключение

В настоящей работе впервые проведено систематическое исследование по выявлению оптимального метода функционала плотности для расчета стандартных электродных потенциалов электрохимического восстановления ванадиевых соединений в четырех степенях окисления. Для тестирования были выбраны шесть функционалов плотности различного типа: локальные OLYP и M06L, гибридные O3LYP и B3LYP, а также мета-гибридные функционалы TPSSH и M06. В ходе

исследования выяснилось, что для оптимизации геометрии предпочтительным является использование более экономного метода M06L/def2-SVP, который дает более точные результаты по сравнению с B3LYP/def2-SVP. Установлено, что локальные и гибридные функционалы с относительно высоким вкладом хартри-фоковского обменного взаимодействия (20% и более) показали неудовлетворительные результаты. В частности, широко используемый гибридный функционал B3LYP с одной стороны довольно точен в предсказывании стандартных потенциалов E_1° и E_3° , т.е. переходов $V^V \rightarrow V^{IV}$ и $V^{IV} \rightarrow V^{III}$, соответственно. В то же время для одной из полуреакций протекающих в ВПРА, а именно для превращения $V^{III} \rightarrow V^{II}$ он вместо отрицательного значения стандартного потенциала E_2° дает положительное. Среди использованных в тестировании функционалов наименьшее отклонение от экспериментальных данных дает мета-гибридный

функционал TPSSh с 10%-ным вкладом хартри-фоковского обменного взаимодействия. Показано, что в сочетании с расширенным базисным набором aug-cc-pVTZ точность метода повышается. Предложена оптимальная схема расчета для исследования окислительно-восстановительных реакций ванадиевых соединений.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Министерства образования и науки Республики Казахстан (Проект №AP05130375). Для проведения квантово-химических расчетов использовался вычислительный кластер «Национальной научной лаборатории коллективного пользования информационных и космических технологий» при КазНУ им. К.И. Сатпаева.

Список литературы

- 1 Alotto P., Guarnieri M., Moro F. Redox flow batteries for the storage of renewable energy: a review // *Renewable & Sustainable Energy Reviews*. – 2014. – Vol.29. – P.325-335.
- 2 Noack J., Roznyatovskaya N., Herr T., Fischer P. The chemistry of redox-flow batteries // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2015. – Vol.54, Is.34. – P.9776-9809.
- 3 Skyllas-Kazacos M., Rychcik M., Robins R.G., Fane A., Gree M. New all-vanadium redox flow cell // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1986. – Vol.133. – P.1057-1058.
- 4 Zhao P., Zhang H., Zhou H., Chen J., Gao S., Yi B. Characteristics and performance of 10kW class all-vanadium redox-flow battery stack // *Journal of Power Sources*. – 2006. – Vol.162. – P.1416-1420.
- 5 Bard A.J., Parsons B., Jordon J., eds. Standard potentials in aqueous solutions. – Dekker: New York, 1985.
- 6 Kazacos M. Electrolyte optimization and electrode material evaluation for the vanadium redox battery: MSc Thesis, University of New South Wales (Australia), 1989.
- 7 Akesson R., Pettersson L. G. M., Sandstrom M., Wahlgren U. Ligand-field effects in the hydrated divalent and trivalent metal-ions of the first and 2nd transition periods // *Journal of the American Chemical Society*. – 1994. – Vol.116. – P.8691-8704.
- 8 Benmelouka M., Messaoudi S., Furet E., Gautier R., Le Fur E., Pivan J.-Y. Density functional investigation of hydrated V(II) and V(III) ions: influence of the second coordination sphere; water exchange mechanism // *Journal of Physical Chemistry A*. – 2003. – Vol.107. – P.4122-4129.
- 9 Sepehr F., Paddison S.J. The solvation structure and thermodynamics of aqueous vanadium cations // *Chemical Physics Letters*. – 2013. – Vol.585. – P.53-58.
- 10 Larsen S.C. DFT calculations of proton hyperfine coupling constants for $[VO(H_2O)_5]^{2+}$: comparison with proton ENDOR data // *Journal of Physical Chemistry A*. – 2001. – Vol.105. – P.8333-8338.
- 11 Grant C.V., Cope W., Ball J.A., Maresch G.G., Gaffney B.J., Fink W. Electronic structure of the aqueous vanadyl ion probed by 9 and 94 GHz EPR and pulsed ENDOR spectroscopies and density functional theory calculations // *Journal of Physical Chemistry B*. – 1999. – Vol.103. – P.10627-10631.
- 12 Vijayakumar M., Burton S.D., Huang C., Li L., Yang Z., Graff G.L. Nuclear magnetic resonance studies on vanadium(IV) electrolyte solutions for vanadium redox flow battery // *Journal of Power Sources*. – 2010. – Vol.195. – P.7709-7717.
- 13 Bühl M., Parrinello M. Medium effects on 51v NMR chemical shifts: a density functional study // *Chemistry—A European Journal*. – 2001. – Vol.7. – P.4487-4494.
- 14 Krakowiak J., Lundberg D., Persson I. A coordination chemistry study of hydrated and solvated cationic vanadium ions in oxidation states + III, +IV, and +V in solution and solid state // *Inorganic Chemistry*. – 2012. – Vol.51. – P.9598-9609.
- 15 Vijayakumar M., Li L., Graff G., Liu J., Zhang H., Yang Z. Towards understanding the poor thermal stability of V^{5+} electrolyte solution in Vanadium Redox Flow Batteries // *Journal of Power Sources*. – 2011. – Vol.196. – P.3669-3672.
- 16 Parr R.G., Yang W. Density functional theory of atoms and molecules. – New York: Oxford University Press, 1989.
- 17 Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., et al. Gaussian 09 (Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009).
- 18 Handy N.C., Cohen A.J. Left-right correlation energy // *Molecular Physics*. – 2001. – Vol.99. – P.403-412.

- 19 Hoe W.-M., Cohen A., Handy N. C. Assessment of a new local exchange functional OPTX // *Chemical Physics Letters*. – 2001. – Vol.341. – P.319-328.
- 20 Lee C., Yang W., Parr R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // *Physical review B*. – 1998. – Vol.37. – P.785-789.
- 21 Miehlich B., Savin A., Stoll H., Preuss H. Results obtained with the correlation-energy density functionals of Becke and Lee, Yang and Parr // *Chemical Physics Letters*. – 1989. – Vol.157. – P.200-206.
- 22 Zhao Y., Truhlar D.G. A new local density functional for main-group thermochemistry, transition metal bonding, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions // *Journal of Chemical Physics*. – 2006. – Vol.125. – P.1-18.
- 23 Cohen A.J., Handy N.C. Dynamic correlation // *Molecular Physics*. – 2001. – Vol.99. – P.607-615.
- 24 Slater J.C. Quantum theory of molecules and solids. Vol. 4: The self-consistent field for molecules and solids. – New York: McGraw-Hill, 1974.
- 25 Vosko S.H., Wilk L., Nusair M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis // *Canadian Journal of Physics*. – 1980. – Vol.58. – P.1200-1211.
- 26 Becke A.D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior // *Physical Review A*. – 1988. – Vol.38. – P.3098.
- 27 Becke A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // *Journal of Chemical Physics*. – 1993. – Vol.98. – P.5648.
- 28 Tao J.M., Perdew J.P., Staroverov V.N., Scuseria G.E. Climbing the density functional ladder: Nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids // *Physical Review Letters*. – 2003. – Vol.91. – P.146401.
- 29 Staroverov V.N., Scuseria G.E., Tao J., Perdew J.P. // Comparative assessment of a new nonempirical density functional: Molecules and hydrogen-bonded complexes // *Journal of Chemical Physics*. – 2003. – Vol.119. – P.12129.
- 30 Zhao Y., Truhlar D.G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functional // *Theoretical Chemistry Accounts*. – 2008. – Vol.120. – P.215-241.
- 31 Weigend F., Ahlrichs R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2005. – Vol.7. – P.3297-3305.
- 32 Dunning T.H.Jr. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen // *Journal of Chemical Physics*. – 1989. – Vol.90. – P. 1007.
- 33 Woon D.E., Dunning T.H. Jr. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. III. The atoms aluminum through argon // *Journal of Chemical Physics*. – 1993. – Vol.98. – P.1358.
- 34 Balabanov N.B., Peterson K.A. Systematically convergent basis sets for transition metals. I. All-electron correlation consistent basis sets for the 3d elements Sc–Zn // *Journal of Chemical Physics*. – 2005. – Vol.123. – P.064107.
- 35 Marenich A.V., Cramer C.J., Truhlar D.G. Universal solvation model based on solute electron density and a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2009. – Vol.113. – P.6378-6396.
- 36 Fawcett W.R. The ionic work function and its role in estimating absolute electrode potentials // *Langmuir*. – 2008. – Vol.24, Is.17. – P.9868-9875.

References

- 1 Alotto P, Guarnieri M, Moro F (2014) *Renew Sust Energ Rev* 29:325-335. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.08.001>
- 2 Noack J, Roznyatovskaya N, Herr T, Fischer P (2015) *Angewandte Chemie International Edition* 54(34):9776-9809. <https://doi.org/10.1002/anie.201410823>
- 3 Skyllas-Kazacos M, Rychcik M, Robins RG, Fane A, Green M (1986) *J Electrochem Soc* 133:1057-1058. <https://doi.org/10.1149/1.2108706>
- 4 Zhao P, Zhang H, Zhou H, Chen J, Gao S, Yi B (2006) *J Power Sources* 162:1416-1420. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.08.016>
- 5 Bard AJ, Parsons B, Jordon J (1985) *Standard potentials in aqueous solutions*. Dekker, New York, USA.
- 6 Kazacos M (1989) *Electrolyte optimization and electrode material evaluation for the vanadium redox battery*. MSc Thesis, University of New South Wales, Australia.
- 7 Akesson R, Pettersson LGM, Sandstrom M, Wahlgren U (1994) *J Am Chem Soc* 116:8691-8704. <https://doi.org/10.1021/ja00098a032>
- 8 Benmelouka M, Messaoudi S, Furet E, Gautier R, Le Fur E, Pivan JY (2003) *J Phys Chem A* 107:4122-4129. <https://doi.org/10.1021/jp026697n>
- 9 Sepehr F, Paddison SJ (2013) *Chem Phys Lett* 585:53-58. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2013.08.089>

- 10 Larsen SC (2001) *J Phys Chem A* 105:8333-8338. <https://doi.org/10.1021/jp0116003>
- 11 Grant CV, Cope W, Ball JA, Maresch GG, Gaffney BJ, Fink W (1999) *J Phys Chem B* 103:10627-10631. <https://doi.org/10.1021/jp992186y>
- 12 Vijayakumar M, Burton SD, Huang C, Li L, Yang Z, Graff GL (2010) *J Power Sources* 195:7709-7717. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.05.008>
- 13 Bühl M, Parrinello M (2001) *Chem-Eur J* 7:4487-4494. [https://doi.org/10.1002/1521-3765\(20011015\)7:20%3C4487::AID-CHEM4487%3E3.0.CO;2-G](https://doi.org/10.1002/1521-3765(20011015)7:20%3C4487::AID-CHEM4487%3E3.0.CO;2-G)
- 14 Krakowiak J, Lundberg D, Persson I (2012) *Inorg Chem* 51:9598-9609. <https://doi.org/10.1021/ic300202f>
- 15 Vijayakumar M, Li L, Graff G, Liu J, Zhang H, Yang Z (2011) *J Power Sources* 196:3669-3672. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.11.126>
- 16 Parr RG, Yang W (1989) *Density functional theory of atoms and molecules*. Oxford University Press, New York, USA.
- 17 Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR et al. (2009) *Gaussian 09* (Gaussian, Inc., Wallingford CT).
- 18 Handy NC, Cohen AJ (2001) *Mol Phys* 99:403-412. <https://doi.org/10.1080/00268970010018431>
- 19 Hoe WM, Cohen A, Handy NC (2001) *Phys Lett* 341:319-328. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(01\)00581-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(01)00581-4)
- 20 Lee C, Yang W, Parr RG (1998) *Phys Rev B* 37:785-789. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>
- 21 Miehlich B, Savin A, Stoll H, Preuss H (1989) *Chem Phys Lett* 157:200-206. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(89\)87234-3](https://doi.org/10.1016/0009-2614(89)87234-3)
- 22 Zhao Y, Truhlar DG (2006) *J Chem Phys* 125:1-18. <https://doi.org/10.1063/1.2370993>
- 23 Cohen AJ, Handy NC (2001) *Mol Phys* 99:607-615. <https://doi.org/10.1080/00268970010023435>
- 24 Slater JC (1974) *Quantum Theory of Molecules and Solids Vol. 4: The Self-Consistent Field for Molecules and Solids*. McGraw-Hill, New York, USA.
- 25 Vosko SH, Wilk L, Nusair M (1980) *Can J Phys* 58:1200-1211. <https://doi.org/10.1139/p80-159>
- 26 Becke AD (1998) *Phys Rev A* 38:3098. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098>
- 27 Becke AD (1993) *J Chem Phys* 98:5648. <https://doi.org/10.1063/1.464913>
- 28 Tao JM, Perdew JP, Staroverov VN, Scuseria GE (2003) *Phys Rev Lett* 91:146401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.146401>
- 29 Staroverov VN, Scuseria GE, Tao J, Perdew JP (2003) *J Chem Phys* 119:12129. <https://doi.org/10.1063/1.1626543>
- 30 Zhao Y, Truhlar DG (2008) *Theor Chem* 120:215-241. <https://doi.org/10.1007/s00214-007-0310-x>
- 31 Weigend F, Ahlrichs R (2005) *Phys Chem Chem Phys* 7:3297-3305. <https://doi.org/10.1039/b508541a>
- 32 Dunning TH Jr (1989) *J Chem Phys* 90:1007. <https://doi.org/10.1063/1.456153>
- 33 Woon DE, Dunning TH Jr (1993) *J Chem Phys* 98:1358. <https://doi.org/10.1063/1.464303>
- 34 Balabanov NB, Peterson KA (2005) *J Chem Phys* 123:064107. <https://doi.org/10.1063/1.1998907>
- 35 Marenich AV, Cramer CJ, Truhlar DG (2009) *J Phys Chem B* 113:6378-6396. <https://doi.org/10.1021/jp810292n>
- 36 Fawcett WR (2008) *Langmuir* 24:9868-9875. <https://doi.org/10.1021/la7038976>

Закономерности изменения нетрадиционных термодинамических функции $\Delta_r G^0/n$ и $\Delta_f \overline{G}^0$ для минералов кобальта

Х.К. Оспанов^{1,2}, К.М. Смаилов^{1,2},
Е. Нұрұлы^{1,2*}

¹«Научно-технологический парк»
Казахского национального университета
имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

²Казахский национальный университет
имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан
*E-mail: eldar_nuruly@mail.ru

В настоящей статье рассмотрен общий принцип прогнозирования различия реакционной способности минералов и растворителей в условиях их взаимодействия на границе раздела фаз твердое тело-жидкость для минералов кобальта в условиях переработки минерального сырья. Изложены представления о новых свойствах химического сродства, которые позволили осуществить прогноз выбора эффективности действия растворяющего реагента для вскрытия труднорастворимых минералов кобальта и прогноз последовательного прохождения конкурирующих реакции протекающих на границе фаз твердое тело-жидкость при переработке минерального сырья гидрохимическим методом на уровне электрона. Установлена неизвестная ранее закономерность изменения эффективности действия растворяющих реагентов и последовательность прохождения конкурирующих реакции, заключающаяся в том, что эффективность действия растворяющего реагента и последовательность прохождения последующих реакции закономерно меняется в зависимости от рассчитанного значения приведенного нового химического сродства ($\Delta_r G^0/n$). Практически предложено использование средней атомной энергии образования твердых веществ ($\Delta_f \overline{G}^0$) и рассчитанного значения приведенного нового химического сродства ($\Delta_r G^0/n$) для создания научных основ вскрытия минералов кобальта, содержащегося в минеральном сырье с наименьшими затратами времени.

Ключевые слова: средняя атомная энергия образования твердых веществ; рассчитанное значение приведенного нового химического сродства; классическое химическое сродство; стандартное значение энергии Гиббса химической реакции; минералы кобальта.

Кобальт минералдары үшін $\Delta_r G^0/n$ және $\Delta_f \overline{G}^0$ дәстүрлі емес термодинамикалық функцияларының өзгеру заңдылықтары

Х.К. Оспанов^{1,2}, К.М. Смаилов^{1,2},
Е. Нұрұлы^{1,2*}

¹Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық
университеті «Ғылыми-технологиялық
парк», Алматы, Қазақстан

²Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық
университеті, Алматы, Қазақстан
E-mail: eldar_nuruly@mail.ru

Осы мақалада минералдар мен еріткіштердің минералдық шикізатты қайта өңдеу жағдайында қатты дене-сұйықтық фазаларының бөліну шекарасында реакциялық қабілеттілігінің айырмашылығын болжаудың жалпы қағидалары қарастырылды. Кобальттың еритін минералдарын ашу үшін еритін реагенттің әсерінің тиімділігін таңдауды болжауды және қатты дене-сұйықтық фазалар шекарасында өтетін минералды шикізатты гидрохимиялық әдіспен электрон деңгейінде қайта өңдеу кезіндегі бәсекелес реакцияның дәйекті өтуін болжауды жүзеге асыруға мүмкіндік беретін химиялық ұқсастықтың жаңа қасиеттері туралы түсініктер баяндалған. Еріткіш реагенттердің әсер ету тиімділігінің өзгеруінің бұрын белгісіз заңдылықтары және бәсекелес реакциялардың өту реттілігі анықталды, ал ол өз кезегінде еріткіш реагенттің әсер ету тиімділігі және кейінгі реакцияның өту реттілігі келтірілген жаңа химиялық ұқсастықтың есептелген мәніне ($\Delta_r G^0/n$) байланысты заңды түрде өзгереді. Тәжірибелік тұрғыда ең аз уақыт шығынымен минералды шикізаттағы кобальт минералдарын ашудың ғылыми негіздерін құру үшін қатты заттар түзудің орташа атом энергиясын ($\Delta_f \overline{G}^0$) және келтірілген жаңа химиялық ұқсастықтың есептелген мәнін ($\Delta_r G^0/n$) пайдалану ұсынылды.

Түйін сөздер: қатты заттардың пайда болуының орташа атомдық энергиясы; келтірілген жаңа химиялық ұқсастықтың мәндері; классикалық химиялық ұқсастық; химиялық реакцияның Гиббс энергиясының стандартты мәні; кобальт минералдары.

Patterns of non-traditional thermodynamic functions $\Delta_r G^0/n$ and $\Delta_f \overline{G}^0$ changes for cobalt minerals

Kh.K. Ospanov^{1,2}, K.M. Smailov^{1,2},
Ye. Nuruly^{1,2*}

¹Al-Farabi Kazakh National University
«Science and Technology Park»,
Almaty, Kazakhstan

²Al-Farabi Kazakh National University,
Almaty, Kazakhstan
*E-mail: eldar_nuruly@mail.ru

This article considers general principle of predicting the difference in the reactivity of minerals and solvents in the conditions of their interaction at the interface between solid and liquid for cobalt minerals in the processing of mineral raw materials. The ideas of new properties of chemical affinity which allowed to carry out the forecast of a choice of efficiency of action of the dissolving reagent for opening of hardly soluble minerals of cobalt and the forecast of consecutive passing of the competing reaction proceeding on solid-liquid boundary at processing of mineral raw materials by a hydrochemical method at the level of an electron are stated. Previously unknown pattern of change the effectiveness of the solvent of the reagents and the sequence of passing a competing reaction was established, namely, that the effectiveness of the solvent of the reagent and the sequence of passing the subsequent reaction naturally varies with the calculated values given new chemical affinity ($\Delta_r G^0/n$). It is practically proposed to use the average atomic energy of the formation of solids $\Delta_f \overline{G}^0$ and calculated value of the new chemical affinity $\Delta_r G^0/n$ to create scientific basis for the opening of cobalt minerals contained in the mineral raw materials with the least time.

Keywords: average atomic energy of formation of solids; calculated value of the reduced chemical affinity; the classical chemical affinity; the standard value of the Gibbs energy of chemical reaction; cobalt minerals.



CHEMICAL BULLETIN

of Kazakh National University

<http://bulletin.chemistry.kz/>



УДК 541.124:546.73

<https://doi.org/10.15328/cb1005>

Закономерности изменения нетрадиционных термодинамических функции $\Delta_f G^0/n$ и $\Delta_f \overline{G}^0$ для минералов кобальта

Х.К. Оспанов^{1,2} , К.М. Смаилов^{1,2} , Е. Нурулы^{1,2*}

¹«Научно-технологический парк» Казахского национального университета имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

²Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

*E-mail: eldar_nuruly@mail.ru

1. Введение

В настоящее время наиболее фундаментальной задачей в области физической химии является построение теории реакционной способности минералов (твердых веществ), растворителей и создание общих принципов прогнозирования скорости конкурирующих реакций с использованием нетрадиционного термодинамического подхода.

Следует особо отметить, что использование известных мольных термодинамических характеристик $\Delta_f G^0$, $\Delta_f H^0$, $\Delta_f S^0$, $\Delta_f G^0$ не позволяет осуществить прогноз различия реакционной способности минералов, из-за того, что структурные единицы минералов включают в себя различные количества неодинаковых атомов и различные типы связи. Поэтому, сравнение энергии Гиббса образования в пределах однотипных соединений позволяет получить определенную информацию об их сравнительной реакционной способности только для простых веществ и то при условии одинаковой стехиометрии, например для твердых веществ типа: $\text{ZnO} > \text{CdO} > \text{CuO} > \text{HgO}$.

Многообразие процессов, используемых в гидрометаллургии, при обогащении руд, в химической технологии обусловило необходимость разработать общие принципы управления физико-химическими процессами с наименьшими затратами времени. Такая постановка вопроса связана с тем, что общая ситуация в области гидрохимического процесса, протекающего на границе раздела фаз (гидрометаллургия, обогащение руд, химическое обогащение, методы селективного растворения, геохимические процессы), такова, что до настоящего времени отсутствует количественная теория,

способная предсказать скорость даже элементарной химической реакции, также отсутствует общий принцип выбора растворителей в гидрометаллургии и флотореагентов в условиях флотации. Кроме того, невозможно ответить на вопрос (без проведения эксперимента), почему в одном растворителе одно вещество растворяется лучше, а в другом хуже.

В целом отсутствие ответов на такие вопросы приводит, в свою очередь, к затруднению выбора оптимальных условий извлечения ценных металлов при переработке минерального сырья. При разработке технологического процесса протекающего на границе раздела фаз твердое тело-жидкость оптимальные условия чаще всего находили методом подбора, не принимая во внимание в должной мере ни термодинамические свойства твердых тел, ни кинетику соответствующих процессов.

Для процессов, протекающих на границе раздела фаз в неравновесных условиях, необходим другой подход. Для исследования неравновесных процессов, протекающих на границе раздела фаз твердое тело – жидкость, использование несуществующего, только эмпирического поиска условий протекания подобных химических процессов не всегда позволяет обосновать и оптимизировать рассматриваемые процессы [1-2].

Для ответа на вышеуказанные вопросы авторами использованы материалы двух научных открытий [3-4], в частности, новые термодинамические функции – средняя атомная энергия образования ($\Delta_f \overline{G}^0$ кДж/моль·атом на уровне атома) и приведенное значение нового химического сродства ($\Delta_f G^0/n$ кДж/моль на уровне электрона), позволяющие не только количественно прогнозировать последовательность прохождений реакций растворения минералов по отношению к данному растворяющему

реагенту, но и осуществить прогноз выбора эффективно действующих реагентов для вскрытия трудно растворимых минералов при переработке минерального сырья, а также они хорошо коррелируют со скоростью процессов [5]. В целом, авторами с использованием средней атомной энергии образования твердых веществ и приведенного значения нового химического сродства установлены ряд новых, важных положений, составляющих основу нового закона.

В нашем случае именно отнесение энергии Гиббса образования минерала к одному атому структурной единицы, как оказалось, представляет собой лучшее приближение к реальным условиям, чем та же величина, отнесенная ко всей структурной единице или брутто-формуле.

Таким образом, целью данного исследования является установление закономерности изменения термодинамических функций средней атомной энергии образования с изменением рассчитанного значения приведенного нового химического сродства для минералов кобальта.

2. Результаты и обсуждение

Общеизвестно, что многие твердые вещества имеют сложный состав, особенно природные минералы. Учитывая, что все природные минералы (а также многие твердые вещества) сильно различаются по составу, авторы сочли целесообразным использовать величины $\Delta_f G^0$, отнесенные к числу атомов, соответствующих простейшей формуле вещества, чтобы говорить о некотором «среднем» вкладе атомов, поскольку точный вклад каждого из них в значение $\Delta_f G^0$ неизвестен. Средняя атомная энергия образования твердых веществ рассчитывалась по формуле, предложенной в [6]:

$$-\Delta_f \overline{G^0} = -\frac{\Delta_f G^0}{n},$$

где « n » – число атомов (в брутто-формуле) в твердом веществе. В дальнейшем была использована величина $\Delta_f \overline{G^0}$, так называемая средняя атомная энергия образования минералов (кДж/моль·атом) [6].

Отсюда первое положение гласит, что «реакционная способность минерала зависит не только от природы составляющих атомов (правила аддитивности), но и от структурных единиц твердых веществ, которые включают в себя различные количества неодинаковых атомов и различные типы связи» [7]. В качестве основного объекта в первую очередь были изучены различия реакционной способности сульфидов в зависимости от величины $\Delta_f \overline{G^0}$, так как сульфиды, силикаты и оксиды являются важным сырьем в цветной металлургии и химической промышленности.

Далее был составлен термодинамический ряд последовательности растворения часто встречающихся в природе минералов различных металлов (в пределах однотипных веществ). В качестве примера рассмотрим сульфидные минералы.

На основании величин средней атомной энергии образования ($\Delta_f \overline{G^0}$) ранее [8] составлен термодинамический ряд по уменьшению реакционной способности часто встречающихся в природе сульфидных минералов: $\text{Cu}_2\text{S} \cdot 3\text{Ag}_2\text{S} > \text{AsS} > \text{As}_2\text{S}_3 > \text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Ag}_2\text{S} > \text{Cu}_2\text{S}_{(\text{ромб})} > 3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{As}_2\text{S}_3 > 3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3 > \text{Cu}_2\text{S}_{\text{гекс}} > \text{Ag}_2\text{S} > \text{Bi}_2\text{S}_3 > \text{Sb}_2\text{S}_3 > \text{Cu}_3\text{FeS}_3 > \text{FeAsS} > \text{CuS} > \text{CuFeS}_2 > \text{CuFeS}_2 > \text{PbS} > \text{FeS}_2 > \text{Re}_2\text{S}_7 > \text{ReS}_2 > \text{MoS}_2 > \text{ZnS}$. Так оказалось, что величины $\Delta_f \overline{G^0}$ (средние атомные энергии образования, выраженные в кДж/моль·атом) закономерно меняются при переходе от ялпаита к сфалериту. Для наглядной иллюстрации, подтверждающей правильность вышеприведенного составленного термодинамического ряда сульфидов, приводим таблицу 1. Как видно из таблицы, значения $\Delta_f \overline{G^0}$ изменяются не закономерно, а скачкообразно, поэтому $\Delta_f \overline{G^0}$ является непригодным для прогноза различия реакционной способности твердых веществ (минералов).

Анализ значений термодинамического ряда вышеприведенных величин $\Delta_f \overline{G^0}$ показывает, что реакционная способность сульфидов уменьшается в направлении от ялпаита к сфалериту, т.е. наблюдается рост абсолютных значений средней атомной энергии образования в ряду минералов-аналогов, что свидетельствует об уменьшении их реакционной способности (второе положение). Такой прогноз на основе сравнения $\Delta_f \overline{G^0}$ также проводился для оксидов, силикатов и других классов соединений [5, 11].

Справедливость таких прогнозов подтверждается экспериментальными данными по извлечению ионов металлов из твердой фазы в раствор, полученных (при прочих равных условиях) как авторами, так и другими исследователями для ряда сложных оксидов, силикатов, фосфатов и сульфидных минералов и для других классов соединений, а также, с кинетическими характеристиками [5, 11]. Для сравнительного изучения в настоящей работе приводятся данные о взаимодействии окисленных и сульфидных минералов меди и минералов кобальта в различных окислителях в солянокислой среде.

Величины $\Delta_f \overline{G^0}$ закономерно уменьшаются также при переходе от атакамита к элиту (таблица 2), от халькозина к халькопириту (таблица 3), от моддерита к линнеиту (минералы кобальта, таблицы 4-5), что хорошо согласуется с экспериментальными кинетическими данными [5, 11-12] при обработке с различными реагентами.

Обычно традиционным методом при выборе оптимальных условий избирательного растворения минералов является оценка степени растворения каждого минерала в каком-либо растворителе, в зависимости от различных факторов. Этот процесс достаточно трудоемкий.

Таблица 1 – Стандартные значения энергии Гиббса ($\Delta_f G^0$) и средние атомные энергии образования ($\Delta_f \overline{G}^0$) сульфидных минералов [8]

Минерал	Формула вещества	$\Delta_f G^0$, кДж/моль	$-\Delta_f \overline{G}^0$, кДж/моль
Ялпаит	$\text{Cu}_2\text{S}_3\text{Ag}_2\text{S}^{***}$	181,8	15,1
Реальгар	As_2S^{**}	35,1	17,5
Аурипигмент	$\text{As}_2\text{S}_3^{***}$	95,4	19,1
Штроммейерит	$\text{Cu}_2\text{SAg}_2\text{S}$	122,0	20,3
Халькозин (ромб.)	$\text{Cu}_2\text{S}(\text{p})^*$	79,5	26,4
Теннантит	$3\text{Cu}_2\text{SAs}_2\text{S}_3$	381,8	27,2
Тетраэдрит	$3\text{Cu}_2\text{SSb}_2\text{S}_3$	392,5	28,0
Халькозин (гекс.)	Cu_2S^{**}	86,2	28,7
Аргентит	Ag_2S^{**}	87,9	29,3
Висмутин	$\text{Bi}_2\text{S}_3^{**}$	153,1	30,6
Антимонит	$\text{Sb}_2\text{S}_3^{**}$	156,1	31,2
Борнит (I)	$\text{Cu}_3\text{FeS}_4^*$	322,3	32,2
Борнит (II)	$\text{Cu}_3\text{FeS}_3^*$	236,3	33,7
Арсенопирит	FeAsS^{**}	109,6	36,5
Ковеллин	CuS^{**}	76,2	38,6
Кубанит	$\text{CuFe}_2\text{S}_3^*$	303,6	43,6
Гептасульфид рения	Re_2S_7^*	395,0	43,8
Халькопирит	CuFeS_2^{**}	178,7	44,7
Галенит	PbS^{**}	98,7	49,4
Пирит	FeS_2^{**}	162,8	54,4
Дисульфид рения	ReS_2^{**}	178,2	59,4
Молибденит	MoS_2^{**}	226,1	75,3
Сфалер	ZnS^{**}	203,8	101,8

***Значения $\Delta_f G^0$ заимствованы из работы Ф.А. Летников [9].

**Значения $\Delta_f G^0$ взяты из работы Г.Б. Наумов, Б.Н. Рыженко, И.Л. Ходаковский [10].

*Значения $\Delta_f G^0$ найдены II – методом сравнительного расчета из зависимости $\Delta_f G^0 = A\Delta H_f^0 + B$ (2.1).

В то же время, ряд, составленный на основе сравнения величины средней атомной энергии образования, позволяет качественно прогнозировать последовательность растворения минералов-аналогов в тех или других растворителях, не проводя трудоемких экспериментов [2].

Как показывают приведенные примеры (некоторые из многочисленных имеющихся) по сопоставлению опыта и прогноза (без проведения эксперимента), величины средней атомной энергии образования, в первом приближении, служат мерой оценки реакционной способности конкурирующих минералов по отношению к действию реагентов: по ним можно ориентировочно

предсказать последовательность перехода минералов в раствор при их обработке одинаковыми растворителями [7]. Следует отметить, что авторами ранее также выполнен качественный прогноз различия реакционной способности для минералов других металлов: меди, цинка, свинца, сурьмы, висмута, серебра, селена, теллура, вольфрама, молибдена, рения, бериллия, урана, алюминия, железа, магния и т.д., где их реакционная способность закономерно изменяется с изменением величины средней атомной энергии образования ($\Delta_f \overline{G}^0$) по отношению к данному реагенту (без проведения эксперимента). Впоследствии это подтверждено кинетическими характеристиками, а также при внедрении в производственных условиях [5, 11-12].

Также авторами использованы материалы другого научного открытия [4] для создания общих принципов прогнозирования выбора эффективно действующих реагентов для вскрытия труднорастворимых минералов при переработке минерального сырья и прогноза последовательного прохождения конкурирующих сложных реакций, протекающих на границе фаз твердое тело – жидкость, с использованием нетрадиционного термодинамического подхода.

В процессе растворения твердого вещества (минерала) в данном растворяющем реагенте, происходят два процесса: первый процесс – разрушение кристаллической решетки минерала под действием растворяющего реагента и второй процесс – освободившиеся свободные ионы металлов переходят из твердой фазы минералов в раствор, связываются с анионами, образуя соли, либо связываются с лигандами. Эти два процесса характеризуются энергиями взаимодействия минералов с растворяющим реагентом, в частности, суммарная энергия взаимодействия минерала с растворяющим реагентом состоит из двух энергий: первая – энергия разрушения кристаллической решетки минералов под действием растворяющего реагента $\Delta_f G_1^0$, и вторая – энергия связывания $\Delta_f G_2^0$ ионов, перешедших из твердой фазы в раствор анионами в виде соли или лигандами в виде комплексных соединений [5]. Следовательно, можно ожидать закономерное изменение энергии только в случае использования рассчитанного значения приведенного нового химического сродства ($\Delta_f G^0/n = \Delta_f \overline{G}^0$) в условиях растворения минералов в различных растворяющих реагентах, если рассматриваемые реакции однотипны по химизму изучаемого процесса.

Поэтому для решения указанного вопроса авторами использованы уникальные свойства нового химического сродства ($\Delta_f G^0/n$) [4], в частности, для прогноза различия реакционной способности твердых веществ (минерала) по отношению к данному реагенту, для прогноза последовательности прохождения конкурирующих реакций (в пределах однотипных реакции), для прогноза эффективно действующих реагентов и для целенаправленного вскрытия (разложения) минералов (твердых веществ).

Иначе говоря, по величине $\Delta_f G^0/n$ можно судить о различии реакционной способности минералов без проведения эксперимента, как в случае с использованием средней атомной энергии образования твердых веществ (минералов). Сущность метода заключается в том, что в этом случае исследуется взаимодействие различных минералов по отношению только к одному растворяющему реагенту. Затем рассчитываются величины приведенного значения химического сродства ($\Delta_f G^0/n$) [13].

В качестве примера приведены результаты по изменению величины $\Delta_f G^0/n$ (таблицы 2-3) для окисленных и сульфидных минералов меди и для других минералов металлов [5], что однозначно указывает, ход последовательного изменения значения приведенного значения химического сродства $\Delta_f G^0/n$ и ход последовательного изменения средней атомной энергии образования минералов фактически совпадают (хотя их знаки противоположны).

Таблица 2 – Стандартное суммарное изменение энергии Гиббса химической реакции ($\Delta_r G^0$) и рассчитанные значения приведенного нового химического сродства ($\Delta_f G^0/n$) окисленных минералов меди в растворе ЭДТА, средняя атомная энергия их образования ($\Delta_f G^0$) и кинетические характеристики [5]

Реакции	$-\Delta_r G^0$, кДж / моль реакции	$-\Delta_f G^0/n$, n-расход ЭДТА в расчете на 1 моль минерала	$-\Delta_f G^0$, кДж/моль·атом	$W \cdot 10^{13}$ *, моль/см ² ·с ⁻¹	Извлечение меди в % в 0,1 М ЭДТА
Атакамит $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2 + 4\text{H}_2\text{Y}^{2-} \rightarrow 4\text{CuY}^{2-} + 2\text{Cl}^- + 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$	607,0	151,7	74,5	691*	91
Брошантит $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 + 4\text{H}_2\text{Y}^{2-} \rightarrow 4\text{CuY}^{2-} + \text{SO}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$	589,3	147,3	86,6	501*	82
Малахит $\text{CuCl}_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{Y}^{2-} \rightarrow 2\text{CuY}^{2-} + \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$	228,3	114,1	90,0	410±50	71
Азурит $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 + 3\text{H}_2\text{Y}^{2-} \rightarrow 3\text{CuY}^{2-} + 2\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}^+$	283,0	94,0	95,4	340±20	67
Хризоколла $\text{CuSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{Y}^{2-} \rightarrow \text{CuY}^{2-} + \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	37,0	37,0	150,9	30±20	42
Элит $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{Y}^{2-} \rightarrow 5\text{CuY}^{2-} + 2\text{PO}_4^{3-} + 5\text{H}_2\text{O} + 6\text{H}^+$	-408,4	-81,7	156,4	8,8±0,6	36

** Изучение степени извлечения меди из вышеперечисленных минералов меди приведены в 0,1 М ЭДТА. Навеска минералов 50 мг, объем раствора ЭДТА – 100 мл, крупность частиц минералов -150+200 меш, продолжительность опыта встряхивания на мешалке реакционной смеси 30 мин. твердое тело – жидкость.

* Значения W для всех рассматриваемых реакций определены в первые 5-10 мин. опыта на начальном участке кинетической кривой (в условиях почти отсутствия продуктов реакции) при фиксированной исходной концентрации реагентов.

Таблица 3 – Сравнительные рассчитанные значения приведенного химического сродства ($\Delta_f G^0/n$) и удельных скоростей окисления сульфидов меди окислителями (крупность частиц -150+200 меш, число опытов -6, $\alpha=6$, температура 25±0,2°С, продолжительность опыта 120-240 секунд и среднее значение атомной энергии их образования ($\Delta_f G^0$))

Сульфид	$-\Delta_f G^0$, кДж/моль·атом	Окислитель					
		FeCl ₃		NaNO ₂		Ca(OCl) ₂	
		$-\Delta_f G^0/n$, кДж/моль	W, моль/м ² ·с	$-\Delta_f G^0/n$, кДж/моль	W, моль/м ² ·с	$-\Delta_f G^0/n$, кДж/моль	W, моль/м ² ·с
Cu ₂ S(p)	26,4	53,2	$8,5 \cdot 10^{-10}$	87,6	$1,42 \cdot 10^{-9}$	487	$25,3 \cdot 10^{-4}$
Cu ₃ FeS ₄	32,2	19,6	$5,4 \cdot 10^{-11}$	49,8	$0,57 \cdot 10^{-10}$	469	$15,2 \cdot 10^{-4}$
Cu ₃ FeS ₃	33,7	18,5	$5,0 \cdot 10^{-11}$	27,4	$0,42 \cdot 10^{-10}$	457	$13,5 \cdot 10^{-4}$
CuS	38,6	16,7	$4,7 \cdot 10^{-12}$	18,8	$0,19 \cdot 10^{-11}$	377	$10,1 \cdot 10^{-4}$
CuFeS ₂	44,7	3,6	$3,3 \cdot 10^{-13}$	5,8	$0,09 \cdot 10^{-12}$	80,5	$7,90 \cdot 10^{-4}$

В качестве примера можно привести данные из таблицы 3, где значения $\Delta_f G^0/n$ в горизонтальном положении при переходе от хлорида железа до гипохлорита кальция будут меняться тем сильнее (более отрицательнее), чем выше реакционная способность эффективно действующих реагентов. Следовательно, интенсивность окисления халькопирита сильно возрастает при переходе от хлорида железа к гипохлориту кальция. Иными словами, если судить по величинам приведенного значения химического сродства ($\Delta_f G^0/n$), наиболее эффективным окислителем для халькопирита является гипохлорит кальция. Таким образом, показано, что в системе окислитель $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ - NaNO_2 - FeCl_3 – сульфид меди – вода при сравнении удельных скоростей реакционная способность исследованных сульфидов уменьшается в ряду: $\text{Cu}_2\text{S} > \text{Cu}_5\text{FeS}_4 > \text{Cu}_3\text{FeS}_3 > \text{CuS} > \text{CuFeS}_2$.

Следовательно, различия реакционной способности твердых веществ (минералов) в каком-либо в данном растворителе также можно прогнозировать по изменению величины рассчитанного значения приведенного нового химического сродства ($\Delta_f G^0/n$).

В настоящей работе большой интерес представляло исследование характера взаимодействия минералов кобальта в тех же окислителях с целью обнаружения соответствия между $\Delta_f G^0/n$ и $\Delta_f \overline{G}^0$, как в случае изучения окисленных и сульфидных минералов меди в окислителях в солянокислой среде.

Рассмотрим, например, данные рассчитанного значения приведенного нового химического сродства ($\Delta_f G^0/n$) для минералов кобальта (таблицы 4-5). Как видно из этих данных, фактически по величине $\Delta_f G^0/n$ наблюдается аналогичное понижение реакционной способности в ряду указанных минералов кобальта и для сравнительного изучения приводятся результаты изучения окисленных и сульфидных минералов меди (таблицы 2-3) как в случае при сопоставлении средней атомной энергии образования.

Как видно из таблиц 4-5, где представлены результаты термодинамического анализа изменения рассчитанного значения приведенного нового химического сродства ($\Delta_f G^0/n$), полученного при взаимодействии минералов кобальта в указанных окислителях, авторами впервые показаны закономерные изменения $\Delta_f G^0/n$ с изменением величин средней атомной энергии образования минералов кобальта. В то время значения $-\Delta_f G^0$ и $-\Delta_f \overline{G}^0$ в вертикальном положении для минералов кобальта (таблица 5) от $\text{CoAs} > \text{CoAsS} > \text{CoAs}_2$ реакционной способности (несмотря на разные их значения) в ряду выше приведенных падает и наблюдается закономерное изменение $-\Delta_f G^0/n$ с изменением $-\Delta_f \overline{G}^0$. Следовательно, чем сильнее будет меняться в сторону отрицательных значений $-\Delta_f G^0/n$ окислителей при переходе от NaNO_2 до KMnO_4 , тем будет выше реакционная способность эффективно действующих реагентов.

Таблица 4 – Изменение энергии Гиббса ($\Delta_f G^0$) химической реакции окисления минералов кобальта и их рассчитанного значения приведенного химического сродства ($\Delta_f G^0/n$) и средние атомные энергии их образования ($\Delta_f \overline{G}^0$) минералов кобальта (составлена авторами)

№	Реакции	$-\Delta_f G^0$ кДж/моль	$-\Delta_f G^0/n$ кДж/моль	$-\Delta_f \overline{G}^0$, кДж/моль·атом
Хлорноватая кислота (HClO)				
1	$\text{CoAs} + 3\text{HClO} \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{CoCl}_3$	590,2	n=3; 196,8	24,6
2	$\text{CoAsS} + 4\text{HClO} + \text{HCl} \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{CoCl}_3 + \text{S}^0 + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$	622,8	n=4; 155,9	26,3
3	$\text{CoAs}_2 + 6\text{HClO} \rightarrow 2\text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{CoCl}_3 + 1,5\text{Cl}_2$	856,9	n=6; 142,9	32,1
Гипохлорид кальция ($\text{Ca}(\text{OCl})_2$)				
1	$2\text{CoAs} + 3\text{Ca}(\text{OCl})_2 + 6\text{HCl} \rightarrow 2\text{H}_3\text{AsO}_3 + 2\text{CoCl}_3 + 3\text{CaCl}_2$	1180,4	n=1,5; 787,0	24,6
2	$\text{CoAsS} + 2\text{Ca}(\text{OCl})_2 + 5\text{HCl} \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{CoCl}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 + 2\text{CaCl}_2 + \text{S}^0$	622,8	n=2; 311,4	26,3
3	$\text{CoAs}_2 + 3\text{Ca}(\text{OCl})_2 + 6\text{HCl} \rightarrow 2\text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{CoCl}_3 + 1,5\text{Cl}_2 + 3\text{CaCl}_2$	856,9	n=3; 285,4	32,1
Нитрит натрия (NaNO_2)				
1	$\text{CoAs} + 6\text{NaNO}_2 + 9\text{HCl} \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_3 + 6\text{NO} + 6\text{NaCl} + \text{CoCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	476,9	n=6; 79,4	24,6
2	$\text{CoAsS} + 8\text{NaNO}_2 + 13\text{HCl} \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_3 + 8\text{NO} + 8\text{NaCl} + \text{CoCl}_3 + 5\text{H}_2\text{O} + \text{S}^0 + \text{Cl}_2$	471,5	n=8; 64,3	26,3
3	$\text{CoAs}_2 + 12\text{NaNO}_2 + 18\text{HCl} \rightarrow 2\text{H}_3\text{AsO}_3 + 12\text{NO} + 12\text{NaCl} + \text{CoCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O} + 1,5\text{Cl}_2$	629,9	n=12; 52,6	32,1
Пероксид водорода (H_2O_2)				
1	$\text{CoAs} + 3\text{H}_2\text{O}_2 + 3\text{HCl} \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{CoCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	616,5	n=3; 205,6	24,6
2	$\text{CoAsS} + 4\text{H}_2\text{O}_2 + 5\text{HCl} \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{CoCl}_3 + 5\text{H}_2\text{O} + \text{S}^0 + \text{Cl}_2$	629,9	n=4; 157,5	26,3
3	$\text{CoAs}_2 + 6\text{H}_2\text{O}_2 + 6\text{HCl} \rightarrow 2\text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{CoCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O} + 1,5\text{Cl}_2$	909,1	n=6; 151,7	32,1

Таблица 5 – Сравнительные рассчитанные значения приведенного химического сродства ($\Delta_f G^0/n$) в различных окислителях и средние атомные энергии их образования ($\Delta_f G^0$) минералов кобальта (составлена авторами)

Сульфид	$-\Delta_f \overline{G}^0$, кДж/моль·атом	Окислители			
		NaNO ₂	HClO	Ca (OCl) ₂	KMnO ₄
		$-\Delta_f G^0/n$, кДж/моль	$-\Delta_f G^0/n$, кДж/моль	$-\Delta_f G^0/n$, кДж/моль	$-\Delta_f G^0/n$, кДж/моль
CoAs	24,6	19,0	47,1	108,8	480,0
CoAsS	26,3	13,4	37,3	74,5	357,4
CoAs ₂	32,1	12,6	37,1	68,0	320,6

Как видно из таблицы 5, в горизонтальном положении величины отрицательных значений приведенного нового химического сродства увеличиваются при переходе окислителей от $\text{NaNO}_2 < \text{HClO} < \text{Ca(OCl)}_2 < \text{KMnO}_4$ для всех изученных минералов арсенида кобальта.

Также из данной таблицы наблюдается закономерное увеличение химической активности окислителей в зависимости от величины $-\Delta_f G^0/n$. При этом силу окислителей можно расположить в следующий термодинамический ряд: $\text{NaNO}_2 < \text{HClO} < \text{Ca(OCl)}_2 < \text{KMnO}_4$. В то же время в вертикальном положении в ряду минералов кобальта $\text{CoAs} > \text{CoAsS} > \text{CoAs}_2$ составленная реакционная способность на основе сопоставления средней атомной энергии их образования ($\Delta_f G^0$) согласуется с ходом изменения величины рассчитанного значения приведенного нового химического сродства ($\Delta_f G^0/n$).

Таким образом, из таблиц 4-5, наблюдается закономерное изменение величины $\Delta_f G^0$ с изменением значения $\Delta_f G^0/n$.

Если судить по величинам $\Delta_f G^0/n$ при случае вскрытия только одного минерала кобальта в различных окислителях наиболее эффективными окислителями (реагентами) являются $\text{NaNO}_2 < \text{HClO} < \text{Ca(OCl)}_2 < \text{KMnO}_4$. В этом случае изменение рассчитанного значения приведенного нового химического сродства (энергия разрушения кристаллической решетки минералов) $\Delta_f G^0/n$ зависит только от природы окислителей.

Из вышесказанного особо можно определить место и роль энергии разрушения кристаллической решетки минералов кобальта $-\Delta_f G^0/n$ для оценки последовательного прохождения конкурирующих реакций и о различии реакционной способности минералов кобальта при переходе от CoAs до CoAs_2 .

Таким образом, критерием верности разработанных принципов прогнозирования последовательности растворения вышеуказанных окисленных и сульфидов меди (таблицы 2-3), а также минералов кобальта (таблицы 4-5), предложенных на основе прогноза выявленных термодинамических и кинетических закономерностей, служит и в этом случае эксперимент. Так оказалось, что величина рассчитанного значения приведенного химического сродства ($\Delta_f G^0/n$) закономерно меняется при переходе от моддерита (CoAs) к сафлориту (CoAs_2)

(таблицы 4-5), для минералов кобальта как в случае для других классов соединений, например, от атакамита к элиту и от халькозина к халькопириту (таблицы 2-3) [5, 11-12] аналогично ходу закономерного изменения средней атомной энергии образования.

Из этого можно заключить, что термодинамические характеристики реакций взаимодействия различных минералов по отношению к данному растворителю находятся в зависимости от исходных термодинамических функций твердого вещества, в данном случае от величины средней атомной энергии образования минералов (в пределах сходных веществ). Поскольку между $\Delta_f \overline{G}^0$ и $\Delta_f G^0/n$ (таблицы 2-5) наблюдается соответствие по аналогии с работами [5, 11-12], можно с уверенностью предсказать последовательность протекания процессов окислительного растворения других неизученных минералов в растворах окислителей в солянокислой среде без проведения эксперимента на основании величин $\Delta_f G^0$.

3. Заключение

Выявлено закономерное изменение средней атомной энергии образования и последовательность прохождения конкурирующих процессов окислительного растворения минералов кобальта $\Delta_f G^0/n$. По аналогии с другими минералами. Иными словами, ход изменения средней атомной энергии образования и ход изменения величин нового химического сродства совпадают. Таким образом, на примере минералов кобальта авторами подтверждена правомерность сопоставимости термодинамических процессов образования и растворения (окисления) в пределах однотипных реакций.

Благодарности

Работа была выполнена за счет грантового финансирования научных исследований Министерства образования и науки Республики Казахстан по теме: № AP05133745 «Разработка рентабельной экологически чистой технологии совместного и раздельного селективного извлечения кобальта и никеля из кобальт-никельсодержащего сырья Казахстана» (2018-2020 гг.).

Список литературы

- 1 Оспанов Х.К. Теории управления физико-химическими процессами, протекающими на границе раздела твердое тело-жидкость и перспективы ее использования // Вестник КазНУ. Серия химическая. – 2012. – №1(65). – С.340-353.
- 2 Оспанов Х.К., Жусупова А.К., Келимбетов Т., Махамбетова А.Б., Айсариева Г.Б. Обоснование последовательности растворения минералов кобальта и никеля нетрадиционным термодинамическим методом // Вестник КазНУ. Серия химическая. – 2016. – №1(81). – С.40-48
- 3 Диплом №238 на открытие: Закономерность изменения скорости растворения труднорастворимых минералов в комплексообразующих растворах и окислительных средах / Оспанов Х.К., серебряная медаль // Сборник кратких описаний научных открытий, научных гипотез «Научные открытия» – 2003 г. – М., 2004. – Вып.2. – С.34-37.
- 4 Диплом № 373 на открытие: Закономерность изменений эффективности действия растворяющих реагентов и последовательности прохождения конкурирующих реакций, протекающих на границе раздела твердое тело-жидкость / Оспанов Х.К., золотая медаль // Сборник кратких описаний научных открытий, научных идей, научных гипотез. «Научные открытия» – 2009 г. – М., 2009. – Вып.2. – С.33-40.
- 5 Оспанов Х.К. Общие принципы прогнозирования различия реакционной способности минералов и «растворителей» в условиях переработки минерального сырья (по материалам трех международных научных открытий): учебное пособие. – Алматы: BTS paper, 2012. – 368 с.
- 6 Оспанов Х.К. Физико-химические основы избирательного растворения минералов. – М.: Недра, 1993. – 175 с.
- 7 Оспанов Х.К. Средняя атомная энергия Гиббса – уникальная термодинамическая величина // Вестник КазНУ. Серия химическая. – 2011. – №1. – С.246-255.
- 8 Оспанов Х.К. Теория управления физико-химических процессов на границе раздела фаз твердое тело-жидкость и перспективы ее использования. – Алматы: Комплекс, 2004. – 126 с.
- 9 Летников Ф.А. Изобарные потенциалы образования минералов (химическое сродство) и применение их в геохимии. – М.: Недра, 1965. – 114 с.
- 10 Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин. Для геологов. – М.: Атомиздат, 1971 г. – 240 с.
- 11 Ospanov Kh.K. Theory of controlling a physical-chemical process at the solid-liquid interface. – London: Flint River, 2004. – 128 p.
- 12 Ospanov Kh.K. General principles of prediction of differences in reactivity of minerals and solvents in the conditions of processing of mineral raw materials (on the basis of the materials of four international discoveries): monograph / translation Izbasarova A.R., Yermekov A., Doctor Jon Peters. – Almaty: Kazakh University, 2015. – 410 p.
- 13 Оспанов. Х.К. О новых свойствах химического сродства // Вестник КазНУ. Серия химическая. – 2010. – №2(59). – С. 138-145.

References

- 1 Ospanov KK (2012) Chemical Bulletin of Kazakh National University 1:340-353. (In Russian). https://doi.org/10.15328/chemb_2012_1
- 2 Ospanov KK, Zhusupova AK, Kelimbetov T, Makhambetova AB, Aisariyeva GB (2016) Chemical Bulletin of Kazakh National University 1:40-48. (In Russian) <http://doi.org/10.15328/cb684>
- 3 Ospanov KK (2004) Diploma No 238 on the discovery “Regularity of changes in the rate of dissolution of poorly soluble minerals in complexing solutions and oxidizing media” [Zakonomernost' izmeneniya skorosti rastvoreniya trudnorastvorimyykh mineralov v komplekssoobrazuyushchih rastvorah i okislitel'nyh sredah], silver medal. Collection of brief descriptions of scientific discoveries, scientific hypotheses “Scientific discoveries” 2:34-37. (In Russian)
- 4 Ospanov KK (2009) Diploma No 373 on the discovery “Regularity of changes of the efficiency of solvent reagents and sequence of competing reactions occurring at the interface solid and liquid” [Zakonomernost' izmenenij ehffektivnosti dejstviya rastvoryayushchih reagentov i posledovatel'nosti prohozhdeniya konkuriruyushchih reakcij, protekayushchih na granice razdela tverdoe telo-zhidkost'], gold medal. Collection of brief descriptions of scientific discoveries, scientific hypotheses “Scientific discoveries” 2:33-40. (In Russian)
- 5 Ospanov KK (2012) General principles of prediction of differences in reactivity of minerals and solvents in the conditions of processing of mineral raw materials (on the basis of the materials of three international discoveries) [Obshchie principy prognozirovaniya razlichiya reakcionnoj sposobnosti mineralov i «rastvoritelej» v usloviyah pererabotki mineral'nogo syr'ya (po materialam trekh mezhdunarodnykh nauchnykh otkrytij)]. BTS paper, Almaty, Kazakhstan. 368 p. (In Russian). ISBN 978-601-247-237-0
- 6 Ospanov KK (1993) Physico-chemical bases of selective dissolution of minerals [Fiziko-himicheskie osnovy izbiratel'nogo rastvoreniya mineralov]. Nedra, Moscow, Russia. (In Russian). ISBN 5-247-03046-X

- 7 Ospanov KK (2011) Chemical Bulletin of Kazakh National University 1:246-255. (In Russian). https://doi.org/10.15328/chemb_2011_1
- 8 Ospanov KK (2004) Theory of control of physical and chemical processes at the interface of solid and liquid phases and prospects of its use [Teoriya upravleniya fiziko-himicheskikh processov na granice razdela faz tverdoe telo-zhidkost' i perspektivy ee ispol'zovaniya]. Kompleks, Almaty, Kazakhstan. (In Russian)
- 9 Letnikov FA (1965) Isobaric potentials of mineral formation (chemical affinity) and their application in Geochemistry [Izobarnye potencialy obrazovaniya mineralov (himicheskoe srodstvo) i primeneniye ih v geohimii]. Nedra, Moscow, Russia. (In Russian)
- 10 Naumov GB, Ryzhenko BN, Khodakovskiy IL (1971) Handbook of thermodynamic quantities. For geologists [Spravochnik termodinamicheskikh velichin. Dlya geologov]. Atomizdat, Moscow, Russia. (In Russian)
- 11 Ospanov KK (2004) Theory of controlling a physical-chemical process at the solid-liquid interface. Flint River, London, UK. ISBN 1-871489-24-5
- 12 Ospanov KK (2015) General principles of prediction of differences in reactivity of minerals and solvents in the conditions of processing of mineral raw materials (on the basis of the materials of four international discoveries). Kazakh University, Almaty, Kazakhstan. ISBN 978-601-04-1368-9
- 13 Ospanov KK (2010) Chemical Bulletin of Kazakh National University 2:138-145. (In Russian)

Поливинил спирті мен крахмал негізіндегі гидрофильді қоспалардың жылу оқшаулағыш материалдардың физика-механикалық қасиеттеріне әсері

П.И. Үркімбаева¹, Б. Бақытжанұлы^{1*},
Е.Е. Дильмұхамбетов², А.А. Мамутова¹,
З.А. Кеңесова¹

¹Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

²Қазақ Ұлттық Аграрлық университеті, Алматы, Қазақстан

*E-mail: bakytzhanuly.b@gmail.com

Жанатын және армирулеуші қоспалары бар, синтетикалық және табиғи полимерлермен түрлендірілген диатомит негізінде жылу оқшаулағыш материалдар алынған. Түрлендірілген полимерлер ретінде поливинил спирті мен крахмал қоспасы қолданылған. Полимерлердің концентрациясы мен қатынасына байланысты жылу оқшаулағыш материалдардың тығыздығы, сығылу және иілу беріктігі, сызықты отырылуы және жылу өткізгіштік коэффициенттерінің параметрлері анықталды. Жылу оқшаулағыш материалдарға полимерді қосу материалдың барлық көрсетілген сипаттамаларына оң әсерін тигізетіндігі анықталған. Полимерлер қоспасын 1 масс.% дейін қосқанда, сызықтық отырылуы коэффициенттері 14,5-дан 4,5% -ға дейін төмендейді, сығылу беріктігінің шегі 0,22-ден 2,51 МПа дейін көтеріледі, иілу беріктігінің шегі 0,2-ден 1,26 МПа-ға дейін, жылу өткізгіштік коэффициенттері 0,068-ден 0,049 Вт/м·К дейін азаяды. Материалдардың тығыздығы 0,592 - 0,491 г/см³ аралығында жатыр. Жұмыстың нәтижелері бойынша алынған жылу оқшаулағыш материалдарды жылу энергетика саласында пластификаторлар ретінде қолдануға болатыны көрсетілді.

Түйін сөздер: күріш қауызы; диатомит; базальт талшығы; крахмал; поливинил спирті; жылу оқшаулағыш материал; сызықтық отырылуы; беріктік.

Влияние гидрофильных полимеров на основе поливинилового спирта и крахмала на физико-механические свойства теплоизоляционных материалов

П.И. Уркимбаева¹, Б. Бақытжанұлы^{1*},
Е.Е. Дильмұхамбетов², А.А. Мамутова¹,
З.А. Кеңесова¹

¹Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

²Казахский национальный аграрный университет, Алматы, Казахстан

*E-mail: bakytzhanuly.b@gmail.com

Получены теплоизоляционные материалы на основе диатомита с выгорающими и армирующими добавками, модифицированные синтетическими и природными полимерами. В качестве модифицирующих полимеров использовали смесь поливинилового спирта и крахмала. Определены параметры линейной усадки, плотности, пределы прочностей на сжатие и изгиб, а также коэффициент теплопроводности материала в зависимости от концентрации и соотношения полимеров. Установлено, что добавки полимеров оказывают положительное влияние практически на все указанные характеристики теплоизоляционных материалов. Так, при добавлении полимеров до 1 масс.% коэффициенты линейной усадки уменьшаются с показателей в 14,5% до 4,5%, пределы прочностей на сжатие возрастают от 0,22 до 2,51 МПа, пределы прочностей на изгиб возрастают от 0,2 до 1,26 МПа, коэффициенты теплопроводности уменьшаются от 0,068 до 0,049 Вт/м·К. При этом плотности материалов находятся в пределах 0,592-0,491 г/см³. Результаты работы показали, что полученные теплоизоляционные материалы возможно использовать в качестве пластификаторов в области тепловой энергетики.

Ключевые слова: рисовая шелуха; диатомит; базальтовое волокно; крахмал; поливиниловый спирт; теплоизоляционный материал; линейная усадка; прочность.

Influence of hydrophilic polymers based on polyvinyl alcohol and starch on physico-mechanical properties of thermal insulation materials

P. I. Urkimbaeva¹, B. Bakytzhanuly^{1*},
E. E. Dilmukhambetov², A. A. Mamutova¹,
Z. A. Kenessova¹

¹Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

²Kazakh National Agrarian University, Almaty, Kazakhstan

*E-mail: bakytzhanuly.b@gmail.com

Thermal insulating materials based on diatomite with burnable and reinforcing additives modified with synthetic and natural polymers have been developed. A mixture of polyvinyl alcohol and starch was used as modifying polymers. The parameters of linear shrinkage, density, tensile strengths in compression and bending, as well as the coefficient of thermal conductivity of the material were determined depending on the concentration and ratio of polymers. It was established that polymer additives had a positive effect on almost all specified characteristics of thermal insulating materials. For example, when adding polymers up to 1 mass.%, the linear shrinkage coefficients decrease from 14.5 to 4.5%, the ultimate compression strengths increase from 0.22 to 2.51 MPa, the ultimate bending strengths increase from 0.2 to 1.26 MPa, the coefficients of thermal conductivity decrease from 0.068 to 0.049 W/m·K. The densities of materials are in the range of 0.592-0.491 g/cm³. The results of the work showed that the obtained heat-insulating materials can be used as plasticizers in the field of thermal energy.

Keywords: rice husk; diatomite; basalt fiber; starch; polyvinyl alcohol; thermal insulation material; linear shrinkage; strength.



Поливинил спирті мен крахмал негізіндегі гидрофильді қоспалардың жылу оқшаулағыш материалдардың физика-механикалық қасиеттеріне әсері

П.И. Үркімбаева¹ , Б. Бақытжанұлы^{1*} , Е.Е. Дильмухамбетов² ,
А.А. Мамутова¹ , З.А. Кеңесова¹ 

¹Әл Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

²Қазақ Ұлттық Аграрлық Университеті, Алматы, Қазақстан

*E-mail: bakytzhanuly.b@gmail.com

1. Кіріспе

Соңғы жылдары Қазақстан экономикасының дамуы кәсіпорындар мен халықтың электр және жылу тұтынуының тұрақты өсуіне алып келеді. Қазақстанның энергетикалық ресурстарды игерудегі мемлекеттік саясаты барлық өнеркәсіптік орталарда және күнделікті өмірде энергияны тиімді пайдалануға және инновациялық технологияларды енгізуге бағытталған [1-2].

Жылуды оқшаулаудың мақсаты – берілген жылу мөлшерін шектеу, бұл жағдайға кеуектілігі жоғары оқшаулағыш материалдарды пайдалану арқылы қол жеткізуге болады. Көбінесе жылу оқшаулағыш материалдарды минералды және полимерлі материалдардан алады.

Көптеген оқшаулағыш материалдардың негізі – ескі қамыс пен сабан, сондай-ақ минералды мақта болып табылады. Қазіргі уақытта жылу оқшаулағыш материалдар – дисплейлік тақталар, цемент тақтайшасы, кеуекті бетон, көбік шыны, газ толтырылған пластмасса, полимер және т.б. Алайда Қазақстанда полимерлік толтырғыштар өндірілмейді, сондықтан қазіргі уақытта полистирол толтырылған құрылыс блоктары Қытайдан импортталады [3-4].

Бейорганикалық заттардан жылу оқшаулағыш материалдар өндіру үшін асбест, диатомит (Д), перлит (П) және вермикулит, цемент, доломит, кремний және т.б. қолданылады [5-7].

Диатомиттен жасалған өнімдерінің салмағы 350-450 г/м³, ыстыққа төзімді қоспалар – 500-700 кг/м³ құрайды. Бұл өнімдер әдетте кірпіш, қабықшалар және құбыр оқшаулау сегменттері түрінде жасалады.

Күріш қауызы (КҚ) – бұл күрішті ұнтақтау процесінің маңызды және ауыл шаруашылық қалдықтарының негізгі өнімі болып табылады. КҚ салмағы бойынша гидратталған аморфтық формасында шамамен 20% кремний кездеседі. Олар құнды кремнийлі композиттік өнімдерді өндіру үшін биомассаның маңызды көзі болып табылады [6]. Күріш қауызы – күріш өсіретін елдерде – Қытай, Үндістан, Ресей, Вьетнамда, соның ішінде Қазақстандағы зерттеу тақырыбы болып табылады, өйткені ол қайта қалпына келетін және өте арзан қалдық шикізат.

Диатомит негізінде алынатын жылу оқшаулағыш материалдардың негізгі кемшіліктері механикалық қасиеттерінің нашар болуында, материал тапсырыс берушіні қанағаттандырмайды, сонымен қатар материал ауыр және сынғыш болып келеді [8].

Негізінде бетон немесе құрылыс материалдарын модификациялау кезінде суда еритін полимерлер көптен қолданылады. Суда еритін полимерлердің түрлері көп. Мысалы, бейионды оттекті және азотты полимерлер. Оларға полиэтилен және полиэтиленминді жатқызуға болады. Екінші түрі, ионды акрил тобы бар полимерлер, мысалы полиакрил қышқылы мен полиакриламид. Тағы бір суда еритін полимердің түрі – поливинил спирті (ПВС). ПВС бетондарды модификациялауда көптеп қолданады. Суда еритін полимерлердің жақсы қасиеттерінің бірі, кеуекті материалдардың (бетон, керамика т.с.с) жабысуын арттырады. Өйткені қоспа құрамында судың мөлшері ұзақ уақытқа дейін сақталып, қаттырақ жабысуға алып келеді [6].

Құрылыс материалдардың механикалық қасиеттерін жақсарту мақсатында, әртүрлі полимерлер қолданады.

Полимерлер – агрегаттарды жақсы байланыстырушы және адгезиялық қасиеттерін жақсартушы болып табылады.

[9] жұмыстың авторлары 2%-ға дейінгі ПВС-пен модификацияланған цемент пен полимерсіз цементтің қасиеттерін салыстырып, зерттеген. Материалдың фазааралық аудандары мен беттің бүдірлігі оптикалық микроскоп және сканерлеуші микроскопқа түсірілген. Нәтижесінде ПВС-пен модификацияланған цементтің су сіңіргіштігі азаятындығына қорытынды айтқан. [10] жұмыста ПВС-пен модификацияланған цементтің механикалық қасиеттер артып, алынған материалдар азаматтық құрылыста қолдануға ұсынылған.

Гидрофильді полимерлердің бетондардың суперпластификаторлары ретінде тиімді екенін көптеген жұмыстарда дәлелденгенін көруге болады екен. Алайда, қазіргі уақытта оларды жылуоқшаулағыш материалдың қасиеттерін оңтайландыру мақсатында жүргізілген зерттеулер жеткіліксіз.

Wolverhampton (Ұлыбритания), Әл-Фараби атындағы ҚазҰУ және Қ. Сәтбаев ҚазҰТУ-дың қызметкерлері бірлесе отырып [11], жұмыста әр түрлі массалық қатынаста сулы қышқыл ортада поливинил спиртi (ПВС) мен крахмал (КХ) қоспалары негiзiнде биоыдырайтын үлдірлер алған, қоспалардың үйлесімділігі ИК-спектроскопия әдісімен тағайындалып, суда еру, термиялық және беріктілік, биоыдырау параметрлеріне ПВС-тың молекулалық массасының және бастапқы қоспадағы мөлшерінің әсері тағайындалған. [ПВС]:[КХ] = 95:5, 90:10, 80:20 мас.% қатынастарында алынған қоспалармен түрлендірілген диатомит негiзiндегi жылу оқшаулағыш материалдар (ЖОМ) [12] жұмыста алынған, ЖОМ-ның физика-механикалық және жылу өткізгіштік параметрлеріне ПВС-КХ қоспаларының оңтайлы әсер ететіндігі тағайындалған.

Ұсынылған жұмыстың негізгі мақсаты, қол жетімді компонент – крахмал көбірек мөлшерде алынған, [ПВС]:[КХ] = 70:30, 60:10, 50:50 мас.% қатынастарындағы биоыдырайтын қоспалармен түрлендірілген диатомит негiзiнде жылу оқшаулағыш материалдар (ЖОМ) алу және олардың физика-механикалық және жылуөткізгіштік қасиеттеріне әсерін тағайындау болып табылады.

2. Тәжірибелік бөлім

ПВС:Кх негiзiндегi үлдірлерді алу үшін келесі материалдар қолданылды. Поливинил спиртi (ПВС) – Fluka Chemie GmbH фирмасымен өндірілген (Швейцария), молекулалық массалары $M_w = 145\,000$ кДа және $72\,000$ кДа қосымша тазалаусыз.

Жүгері крахмалы (Кх) – өндіруші «FlukaChemieGmbH» (Швейцария), қосымша тазартусыз қолданылды.

Диатомит, базальтты талшық және күріш қауызы негiзiнде [ПВС]:[Кх] полимерімен түрлендірілген жылу оқшаулағыш материалдарын жасау үшін келесі материалдар қолданылды:

табиғи диатомит (Д) – Ақтөбе облысы, Мұғалжар ауданы, Жалпақты алаңынан ашық әдіспен алынған, қоспалары жоқ, қосымша тазаланусыз, ұнтақталып қолданылған;

базальтты талшық (БТ) – ЖШС «Olimp ltd» компаниясымен өндірілген, қосымша тазалаусыз қолданылған;

күріш қауызы (КК) – ЖШС «Грибная долина» компаниясымен өндірілген, таза, қосымша тазалаусыз, ұнтақталып қолданылған.

Жылу оқшаулағыш материалдарға қажетті майда диатомит (Д), майдаланған күріш қауызы (КК), базальт талшығы (БТ) және перлит (П) қатынастары [12] – жұмыста көрсетілгендей Д:КК:БТ:П = 70:15:11:4 мас. қатынаста дайындалынды. Алынған мөлшермен судың 1:1 қатынасында араластырылып, ПВС:Кх (0-1%) қосылды.

Алынған материалдар муфельді пеште 750°C температурада кептірілді.

Отырылуын анықтау. Конус пішінді үлгінің отырылуын анықтау күйдірілгенге дейінгі көлемінен күйдірілгеннен кейінгі көлемнің айырмашылығынан анықталды. Штангенциркуль қолдана отырып жартылай конустың биіктігі және беті мен табанының радиусы анықталып, (1) формула бойынша көлемі есептелді:

$$V = 1/3 \pi h(r_1^2 + r_1 \cdot r_2 + r_2^2) \quad (1)$$

Тығыздығын анықтау. Көлемі мен массасын анықтай келе материалдың тығыздығын білу қиын емес, (2) формула бойынша анықталды:

$$\rho = m/V \quad (2)$$

Беріктілігін анықтау: алынған материалдардың сығуға беріктілігін тексеру үшін ол арнайы көлемі 2:2:2 см болатын қалыптарда жасалды. Жасалған материалдардың беріктілігі E160 D «Matest» (Италия) гидравликалық пресс құрылғысымен анықталды.

Жылуөткізгіштігін анықтау. Жылуөткізгіштік коэффициенттерін анықтау жұмысы стационарлы жылу ағыны әдісімен ИТС-1 жылуөткізгіштік өлшеуіш құрылғысында жүргізілді. ИТС-1 құрылғысы, MEMST 7076-99 сәйкес, құрылыс және жылуоқшаулағыш материалдардың жылуөткізгіштігін анықтау қондырғысы ретінде ұсынылған.

Жылуөткізгіштік коэффициентін анықтау үшін 150x150x20 мм өлшемді үлгілері алынды. Жылуөткізгіштік анықтау принципі жазық жылуоқшаулағыш материал үлгілері арқылы өтетін стационарлы жылу ағынын тудыруға негізделген. Жылу ағынының ұзындығы, үлгінің қарама-қарсы шектерінің температуралары мен оның қалыңдығы бойынша үлгінің жылуөткізгіштігі λ келесі формуламен анықталады:

$$\lambda = \frac{dq}{\Delta T} \quad (3)$$

Мұндағы, d – үлгінің қалыңдығы; q – үлгі арқылы өтетін жылу ағынының тығыздығы; ΔT – үлгінің қарама-қарсы шектерінің температураларының айырымы.

[ПВС]:[КХ] синтезі [11] жұмысқа сәйкес жүргізілді, нәтижесінде [ПВС]:[КХ] = 70:30, 60:10, 50:50 мас.% қатынастары алынып, жылу оқшаулағыш материалға жалпы масса бойынша 0,25; 0,5; 0,8; 1,0% қосылды.

[Д]:[КҚ]:[БТ]:[П] 70:15:11:4 мас.% қатынас бойынша материалдың физика-механикалық қасиеттерін төмендету мақсатында [ПВС]:[КХ] полимері қосылды. Мұндай материалдар жасау үшін, алдымен диатомит 2-3 сағат 90°C температурада кептіргіш шкаф көмегімен кептірілді. Бұл кептіру процесінің мәні – ұсақтағыш құрылғының ішкі қабырғаларының беттеріне диатомит ылғалды болу себебінен жабысып, жұмысқа кедергі келтірмеуінде. Бұған қоса КҚ да ұнтақталады да, осы материалдар және БТ аналитикалық таразыда, сәйкес қатынаста өлшеніп, сыйымдылығы 250-500 мл болатын ыдысқа салынды, оларды өзара араластыру үшін қоспаның жалпы массасымен қатынасы 1:1 болатындай су қосылды. Қоспа араластырығыш арқылы біртекті массаға айналғанға дейін араластырылып, формалаушы ыдыстарға салынды. Формалаушы ыдыстардан материалды түсіріп алу үшін алдымен кептіргіш шкафа салынды. Ыстық, құрғақ ауа беру арқылы артық суды буландырып қоймалжың емес, жұмсақ, пішінін ұстап тұратын материал алынып, ол 3-4 сағат 750°C температурада муфельді пеште ұсталды. Муфельді пештің ішіндегі температура арқылы материал күйдіріліп, қолданылған КҚ толық жанып, құрамындағы қалған су мөлшері нөлге теңеліп, өте жеңіл, қызғылт-сары түсті материал алынды (1-сурет).

3. Нәтижелер және оларды талқылау

Материалға ПВС-КХ қоспасын қосу – материалдың сызықты отырылуы мен тығыздығына едәуір әсер ететіндігін 1-кестеден көруге болады. Полимерсіз [Д]:[КҚ]:[БТ]:[П] материалының муфельді пештен кейінгі сызықты отырылуы 14,5%-ды көрсетті. Ал полимер таза ПВС – 1 мас.% қосылған кезде материалдың сызықты отырылуын 10,5% дейін, ал [ПВС]:[КХ] – 50:50 полимерінің 1% қосқанда сызықты отырылуын төмендеткенін көруге



1-сурет – [Д]:[КҚ]:[БТ]:[П] негізінде алынған жылу оқшаулағыш материалдың сыртқы көрінісі

болады. Ал материалға [ПВС]:[КХ] – 50:50 – 1% қосылған кезде тығыздығы артқанымен, Мемлекеттік стандартқа сәйкес аралықта жатыр. Мемлекеттік стандарт бойынша тығыздығы 0,8-1 г/см³ жоғары болмау керек.

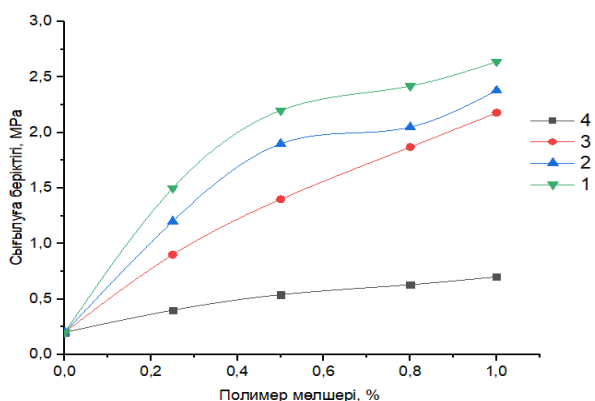
1-кестедегі мәліметтерге қарап отырып, [Д]:[КҚ]:[БТ]:[П] негізінде алынған жылу оқшаулағыш материалдардың тығыздығы мен сызықты отырылуына полимердің әсері бар екенін көруге болады. Өйткені қосылған полимерлі қоспа үлдір түзу қабілетке ие болғандықтан, жылу оқшаулағыш материалдың микроқұрылымының беріктігін және жоғары тиімділігін арттырады.

Модификацияланған материалдың беріктігін тексеру, маңызды шамалардың бірі. Себебі құрылымы өзгерген материалдың механикалық қасиеттерінде өзгерістер байқалады. Үлгілердің сығылу және иілу беріктігінің нәтижелері 2, 3-суреттерде көрсетілген.

2-суретте полимерсіз жылу оқшаулағыш материалдың сығылу беріктігі 0,22 МПа болатын болса, полимер қосылғаннан кейін, таза ПВС 0,56 МПа дейін ғана өзгерді, ал ең жоғары беріктілікті [ПВС]:[КХ]=50:50 мас.% қатынаста 2,51 МПа дейін артқандығын көреміз. Сонымен қатар жалпы масса бойынша полимер массасы өскен сайында сығылу беріктігі жоғарылайды.

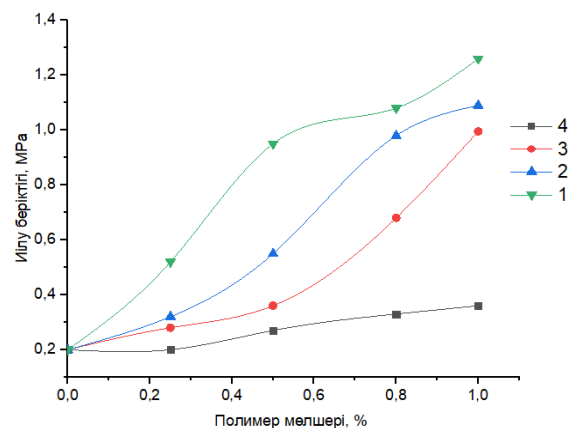
1-кесте – Әр түрлі қатынаста алынған [ПВС]:[КХ] қоспасының материалдың сызықты отырылуы мен тығыздығына әсері

Полимер мөлшері, %	ПВС-[100]		[ПВС]:[КХ] -70:30		[ПВС]:[КХ]-60:40		[ПВС]:[КХ]-50:50	
	ρ , г/см ³	ΔL , %	ρ , г/см ³	ΔL , %	ρ , г/см ³	ΔL , %	ρ , г/см ³	ΔL , %
0	0,491	14,5	0,491	14,5	0,491	14,5	0,491	14,5
0,25	0,488	13,7	0,508	8,7	0,514	8,3	0,523	8,4
0,5	0,476	12,9	0,519	7,9	0,534	7,9	0,541	6,5
0,8	0,453	11,3	0,536	6,6	0,542	6,2	0,572	5,4
1,0	0,451	10,5	0,549	5,2	0,576	4,8	0,592	4,5



[ПВС]:[КХ], мас. % = 50:50 (1); 60:10 (2); 70:30 (3); ПВС (4)

2-сурет – Полимерлер мөлшерінің жылу оқшаулағыш материалдың сығуға беріктігіне әсері



[ПВС]:[КХ], мас. % = 50:50 (1); 60:10 (2); 70:30 (3); ПВС (4)

3-сурет – Полимерлер мөлшерінің жылу оқшаулағыш материалдың иілу беріктігіне әсері

Полимерсіз жылу оқшаулағыш материалдың иілу беріктігі 0,2 МПа болатын болса, полимер қосылғаннан кейін, таза ПВС 0,31 МПа дейін ғана өзгерді, ал ең жоғары иілу беріктілікті [ПВС]:[КХ] = 50:50 мас.% 1,26 МПа дейін артқандығын көреміз. Сонымен қатар жалпы масса бойынша полимер массасы өскен сайын сығуға беріктігі артады. Себебі, [15] зерттеу жұмысында полимердің мөлшерін көбейтіп цементке қосқан сайын, материалдағы байланыстардың санын арттыратынын айтады. Және де реологиялық қасиеттерін жақсартып, қоспалардың бір-бірімен үйлесімді араласуы жақсаратынын болжаған. Өйткені қоспалардың реологиялық қасиеттері жақсарған сайын, ауа қабаттарының санын азайтады. Ауа қабаттары азайса материалдың механикалық беріктігі артады [15].

Бұл нәтижелерге қарап полимер қосылған жылу оқшаулағыш материалдардың беріктілігін арттыратынын көруге болады.

Жылу оқшаулағыш материал үшін ең маңызды шарттарының бірі жылу өткізгіштік коэффициентін анықтау.

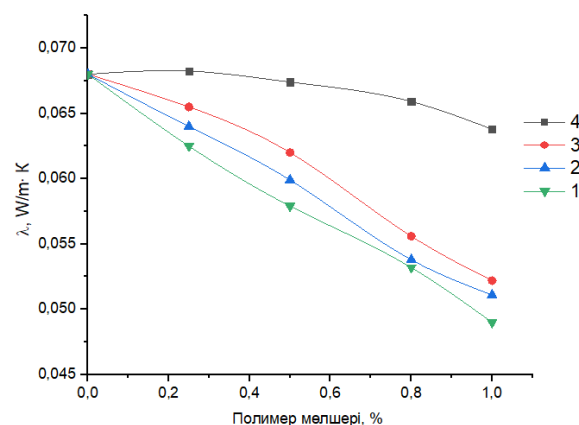
Полимерсіз алынған [Д]:[КҚ]:[БТ]:[П] – 70:15:11:4 (%) негізіндегі жылу оқшаулағыш материалдың жылу өткізгіштігі 0,068 Вт/(м·К) тең.

Осы материалдың жылу өткізгіштігінің өзгеруі 4-суретте көрсетілген.

Суреттен таза ПВС-ты ЖОМ материалға қосқанда жылу өткізгіштіктің өзгерісі аса қатты өзгермеді, ал [ПВС]:[КХ] қоспасында крахмалдың пайыздық үлесі өскен сайын жылу өткізгіштігі жақсаратындығын көреміз. Себебі, қосылған полимерлі қоспа үлдір түзілу қабілетке ие болғандықтан, жылу оқшаулағыш материалдың микроқұрылымының беріктігін және жоғары тиімділігін арттырады. Яғни, үлдір түзгіштік қасиетінің арқасында гидратталған қоспаларымыз үлдірмен толықтай немесе жартылай қапалады. Нәтижесінде материалдардың гидратациялануы толықтай немесе уақытша тоқтатылуы

мүмкін. Өйткені материал гидратацияға ұшыраған кезде, байланыстар үзіліп, материалдың отырылуын тездетеді. Бұл үрдіс нәтижесінде полимер мен жылу оқшаулағыш материал қоспалары арасындағы микроқұрылым наноөлшемді түрде болады [13-14]. Сондықтан осындай құбылыстар материалдың сызықты отырылуына және жылу өткізгіштігіне оң әсер етеді. Ең жоғары жылу өткізгіштік коэффициенті 0,049 Вт/(м·К) [ПВС]:[КХ] = 50:50 мас.% анықталды.

Бұған дейінгі жұмыстағы [12] жылу оқшаулағыш материал нәтижелерде жылу өткізгіштік коэффициенті 0,08-0,048 Вт/(м·К) аралығында жатты. Жылу өткізгіштік коэффициенті осы жұмыстағы крахмалдың мөлшері көбірек қосылған материалмен бірдей болғанымен, алынған материалдың механикалық беріктігі жоғары және сызықты отырылуы 1,5-2 есеге дейін төмендеді.



[ПВС]:[КХ], мас. % = 50:50 (1); 60:10 (2); 70:30 (3); ПВС (4)

4-сурет – Полимерлердің мөлшерінің ЖОМ-дың жылу өткізгіштігіне әсері

4. Қорытынды

Алынған жылу оқшаулағыш материалдың негізгі физика-механикалық сипаттамалары МемСТ талаптарына сай: сызықты отырылуы 1% жоғары емес; тығыздығы 0,04-0,5 г/см³; сығуға беріктілігі 1,0 МПа-дан төмен емес; жылуөткізгіштігі 0,04-0,14 Вт/(м·К) арасында жатыр. Зерттеу нәтижелері бойынша, жылу оқшаулағыш материалға полимерлердің ішіндегі ең жақсы нәтиже көрсеткен

[ПВС]:[КХ] = 50:50 мас.% болды. Жылу оқшаулағыш материалдың сызықты отыруын 14,5%-дан 4,5% дейін, тығыздығы, сығылу және иілуге беріктілік көрсеткіштерін арттырды. Ал крахмалдың мөлшерінің өсуімен жылу оқшаулағыш материалдың жылу өткізгіштік коэффициенті 0,049 Вт/(м·К) дейін төмендеді. Жоғарыдағы нәтижелер бойынша алынған жылу оқшаулағыш материалды жылу энергетика саласында пластификатор ретінде қолдануға болатыны көрсетілді.

Әдебиеттер тізімі

- 1 Айдарова С.Б., Селяев В.П., Нурлыбаев Р.Е., Неверов В.А., Шамельханова Н.А. Мурзагулова А.А.. Современные теплоизоляционные материалы на основе микрокремнезема // Вестник КазНТУ – 2015. – №3. – С.175.
- 2 Мирюк О.А. Перспективы использования отходов в технологии магниевых строительных материалов // Вестник НАН РК. – 2005. – №5. – С.53.
- 3 Gong L., Wang Y., Cheng X., Zhang R., Zhang H. A novel effective medium theory for modelling the thermal conductivity of porous materials // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2014. – Vol.68. – P.295-298.
- 4 Wang L. Adsorption of dyes using magnesium hydroxide-modified diatomite // Desalination and Water Treatment. – 2009. – Vol.8, Is.1-3. – P.263-271.
- 5 Ma X.W., Liu J.H., Wu Z.M., Shi C.J. Effects of SAP on the properties and pore structure of high performance cement-based materials // Construction and Building Materials. – 2017. – Vol.131. – P.476-484.
- 6 Tayeh B.A., Abu Bakar B.H., Megat Johari M.A. Characterization of the interfacial bond between old concrete substrate and ultra-high performance fiber concrete repair composite // Materials and Structures. – 2014. – Vol.46, Is.5. – P.743-753.
- 7 Tai Y.S., Pan H.H., Kung Y.N. Mechanical properties of steel fiber reinforced reactive powder concrete following exposure to high temperature reaching 800°C // Nuclear Engineering and Design. – 2012. – Vol.241. – P.2416-2424.
- 8 Da J., Du Y.H., Li M.D., Zhang C.B. The preparation and performance study of thermal insulating materials with diatomite // Advanced Materials Research. – 2014. – Vol.941-944. – P.1562-1565.
- 9 Kim J.H., Robertson R.E., Naaman A.E. Structure and properties of poly (vinyl alcohol)modified mortar and concrete // Cement and Concrete Research. – 1990. – Vol.29. – P.407415.
- 10 Muthukumar M., Mohan D. Studies on furan polymer concrete // Journal of Polymer Research. – 2005. – Vol.12. – P.231-241.
- 11 Negim E.S.M., Rakhmetullayeva R.K., Yeligbayeva G.Zh., Urkimbaeva P.I. Improving biodegradability of polyvinyl alcohol/starch blend films for packaging applications // International Journal of Sciences: Basic and Applied Research (IJSBAR). – 2014. – Vol.3. – P.263-273.
- 12 Dilmukhambetov E.E., Urkimbaeva P.I., Bakytzhanuly B., Erkin A., Mun G.A. Influence of synthetic and natural polymers on the physical and mechanical properties and thermal conductivity of diatomite heat insulators // 17th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2017. – Bulgaria, 2017. – P.600-608.
- 13 Wang D.H., Shi C.J., Wu Z.M., Xiao J.F., Huang Z.Y., Fang Z. A review on ultra high performance concrete: Part II. Hydration, microstructure and properties // Construction and Building Materials. – 2015. – Vol.96. – P.368-377.
- 14 Hamdi B., Hamdi S. Thermal properties of Algerian diatomite, study of the possibility to its use in the thermal insulation // International Congress on Energy Efficiency and Energy Related Material. – 2013. – Vol.155. – P.27-32.
- 15 Aitcin R.J., Flat D. Science and technology of concrete Admixtures. – London: Wood head Publishing, 2016. – P.97-127.

References

- 1 Aydarova S, Selyaev V, Nurlybaev R, Neverov V, Shamelkhanova N, Murzagulova A (2015) Bulletin of KazNTU [Vestnik KazNTU] 3:175.
- 2 Miryuk O (2005) Bulletin of NAS RK [Vestnik NAN RK] 5:53.
- 3 Gong L, Wang Y, Cheng X, Zhang R, Zhang H (2014) Int J Heat Mass Transf 68:295-298. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2013.09.043>
- 4 Wang L (2009) Desalin Water Treat 8:263-271. <https://doi.org/10.5004/dwt.2009.786>
- 5 Ma X, Liu J, Wu Z, Shi C (2017) Constr Build Mater 131:476-484. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.11.090>
- 6 Tayeh B, Abu Bakar B (2014) Mater Struct 46:743-753. <https://doi.org/10.1617/s11527-012-9931-1>
- 7 Tai Y, Pan H, Kung Y (2012) Nucl Eng Des 241:2416-2424. <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2011.04.008>

- 8 Da J, Du Y, Li M, Zhang C (2014) Adv Mat Res 941-944:1562-1565. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.941-944.1562>
- 9 Kim J, Robertson R, Naaman A (1990) Cement Concrete Res 29:407415. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(98\)00246-4](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(98)00246-4)
- 10 Muthukumar M, Mohan D (2005) J Polym Res 12:231-241. <https://doi.org/10.1007/s10965-004-3206-7>
- 11 Negim E, Rakhmetullayeva R, Yeligbayeva Zh, Urkimbaeva P (2014) International Journal of Sciences: Basic and Applied Research (IJSBAR) 3:263-273. <https://doi.org/10.14419/ijbas.v3i3.2842>
- 12 Dilmukhambetov E, Urkimbayeva P, Bakytzhanuly B, Erkin A, Mun G (2017) Influence of synthetic and natural polymers on the physical and mechanical properties and thermal conductivity of diatomite heat insulators. Abstract of 17th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2017, Bulgaria. P.600-608.
- 13 Wang D, Shi C, Wu Z, Xiao J., Huang Z, Fang Z (2015) Build Mater 96:368-377. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.08.095>
- 14 Hamdi B, Hamdi S (2013) International Congress on Energy Efficiency and Energy Related Materials (ENEFM2013) 155:27-32. https://doi.org/10.1007/978-3-319-05521-3_4
- 15 Aitcin R J, Flat D (2016) Science and technology of concrete Admixtures. Wood Head Publishing, London, UK. P.97-127. <https://doi.org/10.1016/C2015-0-00150-2>

Подготовка и публикация статей по химии в международных рецензируемых журналах

В.В. Хуторянский^{1,2}

¹Reading School of Pharmacy, University of Reading, Reading, United Kingdom

²Институт фармации, Казанский государственный медицинский университет, Казань, Россия
E-mail: v.khutoryanskiy@reading.ac.uk

В работе представлены некоторые рекомендации и советы по подготовке статей по химии в международные журналы, индексируемые в базах данных Scopus и Web of Science. Приведены советы по выбору журнала для публикации, а также кратко обсуждены импакт-факторы и другие типы классификаций различных химических журналов и бизнес-модели, используемые при их публикации. Кратко рассмотрены некоторые издательства, специализирующиеся на публикации статей по химии. Даны рекомендации по подготовке каждого из разделов статьи, оформлению иллюстраций, а также по подготовке документов, необходимых при отправке в редакцию. Обсуждены подходы, используемые при исправлении манускрипта в ответ на замечания рецензентов. Данная работа подготовлена на основе учебного курса «How to write a paper», читаемого автором в Университете Рединга (Великобритания) на протяжении многих лет для аспирантов естественно-научных дисциплин, а также курсов проведенных в различных научных организациях Казахстана, Китая, России и Эстонии. Этот курс основан на собственном опыте автора, полученном при публикации свыше 150 статей в различных высокорейтинговых журналах, рецензировании многочисленных манускриптов, а также работы редактором некоторых химических журналов.

Ключевые слова: статья; журнал; импакт-фактор; цитируемость; химия.

Химия ғылымы бойынша халықаралық рецензияланатын журналдарға мақалаларды дайындау және жариялау

В.В. Хуторянский^{1,2}

¹Reading School of Pharmacy, University of Reading, Reading, United Kingdom

²Институт фармации, Казанский государственный медицинский университет, Казань, Россия
E-mail: v.khutoryanskiy@reading.ac.uk

Жұмыста Scopus және Web of Science деректер базаларында индекстелетін халықаралық журналдарға химия ғылымы бойынша мақалаларды даярлау үшін ұсынымдар мен кеңестер берілген. Мақаланы жариялау үшін журналды таңдау жөнінде кеңестер ұсынылған, сонымен қатар оларды жариялау кезінде пайдаланылатын бизнес-модельдер және әр түрлі химиялық журналдардың импакт-факторлары қысқаша талқыланды. Химия ғылымы бойынша мақалаларды жариялауға мамандандырылған кейбір баспалар қысқаша қарастырылған. Мақаланың әр бөлімін дайындау және иллюстрацияларды рәсімдеу, сондай-ақ редакцияға жіберу кезінде қажетті құжаттарды әзірлеу бойынша кеңестер ұсынылған. Рецензенттердің ескертулеріне жауап ретінде манускрипті түзету үшін пайдаланылатын тәсілдер талқыланды. Ұсынылған жұмыс автордың көптеген жылдар бойы Реддинг Университетінде (Ұлыбритания) жаратылыстану-ғылыми пәндері аспиранттарына оқитын «How to write a paper» оқу курсының, сондай-ақ Қазақстан, Ресей, Қытай және Эстония мемлекеттеріндегі түрлі ғылыми ұйымдарында жүргізілген курстардың негізінде дайындалған. Бұл курс автордың әр түрлі жоғары рейтингті журналдарда 150-ден астам мақалаларды жариялау, көптеген манускрипттерді рецензиялау, сондай-ақ кейбір химиялық журналдарда редактор қызметін атқарған кезінде алынған өзіндік тәжірибелеріне негізделген.

Түйін сөздер: мақала; журнал; импакт-фактор; дәйексөзділік; химия.

Preparation and publication of chemistry papers in international peer-reviewed journals

V.V. Khutoryanskiy^{1,2}

¹Reading School of Pharmacy, University of Reading, Reading, United Kingdom

²Institute of Pharmacy, Kazan State Medical University, Kazan, Russia
E-mail: v.khutoryanskiy@reading.ac.uk

Some recommendations presented on the preparation of chemistry papers for publication in peer-reviewed journals, indexed in Scopus and Web of Science. Some advice given on the selection of a journal for publication. Impact factors and other types of classifications for different chemistry journals and publication business models by publishers briefly discussed. Some publishers specialising on publication of chemistry papers considered. Recommendations given on the preparation of each section in a manuscript, quality of illustrations as well as the documents necessary for submission of these to the journal. Some approaches used to revise the manuscript and to deal with reviewer comments also briefly discussed. This work is prepared based on the course “How to write a paper” delivered by the author at the University of Reading (United Kingdom) for a number of years for post-graduate students from physical natural sciences as well as the courses delivered in some institutions of China, Estonia, Kazakhstan and Russia. The course is based on author’s own experience in publishing over 150 papers in different peer-reviewed journals, refereeing numerous manuscripts as well as his work as an editor for some journals.

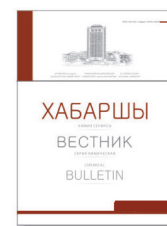
Keywords: paper; journal; impact factor; citation; chemistry.



CHEMICAL BULLETIN

of Kazakh National University

<http://bulletin.chemistry.kz/>



<https://doi.org/10.15328/cb1103>

Подготовка и публикация статей по химии в международных рецензируемых журналах

В.В. Хуторянский^{1,2} 

¹Reading School of Pharmacy, University of Reading, Reading, United Kingdom

²Институт фармации, Казанский государственный медицинский университет, Казань, Россия

E-mail: v.khutoryanskiy@reading.ac.uk

1. Введение

Научные исследования, как правило, должны завершаться публикацией данных, что дает возможность ознакомить научную общественность с новыми знаниями, полученными в результате проведенной работы. В настоящее время основной формой публикации являются научные статьи в специализированных журналах. При этом наибольшую ценность представляют статьи в рецензируемых журналах (peer reviewed journals), в которых рукописи публикуются лишь после того, как были критически рассмотрены и одобрены редактором и несколькими независимыми экспертами (рецензентами). Такие публикации вызывают наибольшее доверие у ученых.

Научная карьера исследователей напрямую зависит от количества и качества опубликованных статей, а также от их последующей цитируемости другими авторами. Существуют определенные требования по наличию опубликованных научных трудов, предъявляемые к исследователям при получении ученых степеней и званий, а также при продвижении по карьерной лестнице в научных учреждениях и высших учебных заведениях.

Автор данной статьи имеет достаточно обширный опыт публикации оригинальных научных работ и обзоров в химических журналах, публикуемых в ряде престижных издательств, таких как: American Chemical Society, Royal Society of Chemistry, Elsevier, John Wiley & Sons, Springer, MDPI и других с 1999 года. Он является членом редакционных коллегий нескольких высокорейтинговых журналов, а также регулярно рецензирует манускрипты в более чем в 40 журналах, включая Nature, Nature Materials и других. На протяжении многих лет автором проводится учебный курс по подготовке и публикации статей "How to

write a paper" в Университете Рединга (Великобритания). Этот курс также читался в некоторых университетах и научных организациях Казахстана, Китая, России и Эстонии.

Целью данной статьи являлось краткое ознакомление читателей, особенно начинающих исследователей, с особенностями подготовки статей в международные рецензируемые высокорейтинговые журналы.

2. Язык публикации

Английский язык в настоящее время является общепринятым языком науки. Анализ научных публикаций в базе данных Web of Knowledge показывает, что свыше 95% всех научных исследований по химии опубликованы именно на английском языке (Таблица 1). Использование английского языка при публикации научных результатов позволяет достичь наибольшей распространенности знаний и способствует более высокой цитируемости работы другими учеными. В то же время, использование других языков при публикации научных работ, как правило, приводит к их меньшему распространению в мире и соответственно к гораздо более низкому уровню цитирования.

Как правило, среди исследователей, не являющихся носителями языка, бытует заблуждение о том, что только тот, для кого английский является родным, может написать статью понятным и грамотным языком. Согласно опыту автора данной статьи в руководстве большим количеством начинающих исследователей – это далеко не так. Часто случается, что носитель английского языка может написать статью либо безграмотно, либо очень непонятным, непоследовательным и сложным образом. Такую рукопись будет очень сложно исправить и бывает так, что ее легче

переписать заново, чем исправлять. Статья должна быть написана таким языком и стилем, который бы могли понять иностранные ученые, работающие в данной области науки.

Если вы владеете английским в достаточной степени для написания научных статей, то старайтесь сразу готовить рукопись на этом языке. Вариант написания рукописью сначала на родном языке, с последующим переводом на английский, не всегда приводит к наилучшему результату. Если же необходимость перевода просто неизбежна, то ни в коем случае не пользуйтесь услугами он-лайн переводчиков вслепую. Очень часто качество такого перевода бывает просто неприемлемо. Если вы обращаетесь за помощью в переводе к профессиональным переводчикам, то обязательно убедитесь, что они умеют переводить тексты именно по химии. При переводе научных текстов нужно помнить о том, что самое важное это передать смысл сказанного, при этом можно опускать или видоизменять некоторые труднопереводимые обороты.

Таблица 1 – Анализ количества опубликованных научных работ по химии в зависимости от языка написания. Данные взяты из базы Web of Knowledge с помощью поиска по ключевым словам “chemistry” и “chemical”

Язык публикации	Количество публикаций
Все языки	2316364
Английский	2226575
Немецкий	18112
Китайский	16334
Русский	14226
Французский	8707

3. Выбор журнала для публикации

Правильный выбор журнала для публикации представляет собой довольно непростую задачу, иногда даже и для опытных исследователей, за плечами которых есть уже много публикаций. Очень часто даже хорошо подготовленный манускрипт, сообщающий новые и интересные научные результаты, может быть отклонен редактором от публикации из-за не совсем правильного выбора журнала авторами. Этот неправильный выбор может быть обусловлен либо слишком завышенными амбициями авторов (что часто характерно для опытных исследователей) и несоответствием манускрипта и результатов работы уровню и престижу научного издания, либо неправильному определению тематики журнала.

Одной из систем оценки степени престижности научного журнала выступают величины импакт-

факторов (ИФ), которые рассчитываются по следующей формуле:

$$\text{ИФ} = \text{ОЧЦ} / \text{КС},$$

где ОЧЦ – общее число цитирований в публикациях данного года на статьи, вышедшие в журнале за последние два года, КС – количество статей, опубликованных журналом за эти два года.

Значения импакт-факторов журналов подсчитываются и публикуются ежегодно компанией Clarivate Analytics (ранее – Intellectual Property and Science division of Thomson Reuters или Institute of Scientific Information). Эти значения с каждым годом претерпевают определенные изменения, при этом возрастающие значения ИФ указывают о росте престижности журнала. Следует отметить, что далеко не все научные журналы включены в базу данных Web of Knowledge и соответственно имеют официально-признанные значения ИФ.

Помимо классифициции журналов по значениям импакт-факторов, существуют и другие подходы для оценки их качества [1]. Например, в последние годы получила распространение альтернативная система оценки журналов – так называемый SCImago Journal Rank SJR indicator. Также как и импакт-фактор, SJR определяет степень влияния (impact) и престиж журнала. Он рассчитывается с учетом среднего числа цитирований статей, вышедших в журнале в данном году, работами, опубликованными за последние три года. При этом в расчетах учитывается относительный вес (престиж) журналов, откуда эти цитирования были получены.

Результаты ранжирования журналов, публикуемых в определенной научной области, по убыванию либо по значениям импакт-факторов (по базе Web of Science), либо по величинам SJR (SCImago Journal Rank) приводят к появлению еще одной важной классификации – квартилей. Квартиль – это категория, рассчитываемая путем деления проранжированного списка журналов на 4 равных части, в результате чего каждый журнал попадает в один из четырех квартилей: Q1, Q2, Q3 и Q4 (от самого высокого и престижного Q1 до самого низкого и наименее уважаемого Q4). Классификация по квартилям позволяет оценить качество журналов независимо от предметной области. Причем, в случае мультидисциплинарных журналов одно и то же издание может попадать в разные квартили в зависимости от подразделов науки. Значения импакт-факторов и SJR, с соответствующими квартилями журналов, можно отслеживать в базах Web of Science и SCImago [1].

Наверно любой более или менее амбициозный ученый знает, насколько престижными являются публикации в журналах типа Science или Nature. Значения импакт-факторов таких журналов обычно составляют величины выше 20. При этом, возникает естественный вопрос, насколько это сложно и реально ли опубликовать свою статью в подобном журнале. Как правило, такие

журналы публикуют работы, которые характеризуются высокой степенью новизны и могут быть интересны широкому кругу специалистов из различных областей знаний, например, не только химии, но и биологии, физики и т.д. Если работа не представляет собой крупное научное открытие, способное буквально перевернуть систему мировоззрений в нескольких областях, то вряд ли такую статью можно будет опубликовать в этих журналах.

Для публикации работ в области химии существует огромное разнообразие журналов, которые будут отличаться различной степенью специализации, а также величинами импакт-факторов. Например, одними из наиболее престижных химических журналов являются Nature Chemistry (ИФ=23,193 в 2018), Journal of the American Chemical Society (ИФ=14,695 в 2018) и Angewandte Chemie-International Edition (ИФ=12,257 в 2018). Эти журналы, как правило, публикуют наиболее значимые результаты химических исследований, характеризующиеся высокой степенью новизны, а также тщательностью проведения экспериментов и высококачественной подготовкой рукописей. Существуют также множество более узкоспециализированных химических журналов, которые публикуют результаты в определенных областях химии.

В таблице 2 приведено небольшое количество примеров таких журналов.

Как видно из приведенных данных, значения импакт-факторов журналов могут ранжироваться в определенных пределах. В настоящий момент, в мире издается такое огромное количество научных журналов, что для любой, даже весьма узкоспециализированной работы, всегда есть возможность подобрать, по крайней мере, 2-3 подходящих и достойных варианта.

Следует также отметить, что разные издательства и, даже некоторые, отдельно взятые журналы, работают по нескольким бизнес-моделям при публикации статей. Первый вариант – это модель публикации, в основе которой лежит подписка на журналы (subscription based model). При этом издательство берется опубликовать работу авторов совершенно бесплатно, но она будет доступна лишь тем читателям, которые либо имеют индивидуальную подписку на журнал, или могут получить доступ через организацию оформившую такую подписку, либо будут готовы приобрести доступ к индивидуальной статье. Второй вариант – это так называемые журналы открытого доступа (open access model). В данном случае, как правило, от авторов потребуются оплатить публикацию в журнале, при

Таблица 2 – Сведения о некоторых узкоспециализированных химических журналах

Журнал со значениями ИФ и квартилей (Q)*	Издательство	Специализация
Carbon (ИФ=7,466, Q1)	Elsevier	Химия углеродных материалов и наноматериалов
Analytical Chemistry (ИФ=6,350, Q1)	American Chemical Society	Все направления аналитической химии
Journal of Molecular Liquids (ИФ=4,561, Q1 в области физической химии и Q2 в области атомной, молекулярной и химической физики)	Elsevier	Структура, взаимодействия и динамика простых, молекулярных, ионных и сложных жидкостей
Journal of Organic Chemistry (ИФ=4,745, Q1)	American Chemical Society	Все направления теории и практики органической химии
Langmuir (ИФ=3,683, Q2)	American Chemical Society	Химия поверхностей и межфазных систем
Physical Chemistry Chemical Physics (ИФ=3,567, Q2 в области физической химии и Q1 в области атомной, молекулярной и химической физики)	Royal Society of Chemistry	Физическая химия, Химическая физика, биофизическая химия
New Journal of Chemistry (ИФ=3,069, Q2)	Royal Society of Chemistry	Все разделы химии
Molecular Catalysis (ИФ=2,938, Q2)	Elsevier	Молекулярные и атомные аспекты каталитической активации и механизмов реакций
Journal of Physical Chemistry B (ИФ=2,923, Q2)	American Chemical Society	Химия материалов, включая статистическую механику, термодинамику и биофизическую химию
Radiation Physics and Chemistry (ИФ=1,984, Q3 в области физической химии, Q1 в области ядерной науки и технологии, и Q3 в области атомной, молекулярной и химической физики)	Elsevier	Радиационная физика, химия и обработка материалов
Colloid and Polymer Science (ИФ=1,906, Q3 в области физической химии и Q2 в области науки о полимерах)	Springer	Коллоидная и полимерная наука
Journal of Solution Chemistry (ИФ=1,039, Q4)	Springer	Физическая химия жидких растворов

*Значения ИФ по данным 2018 Journal Citation Reports (Clarivate Analytics 2020)

этом опубликованная статья, будет доступна всем бесплатно. Существуют также журналы, которые работают по гибридной системе, то есть они могут опубликовать статью бесплатно, и она будет доступна лишь тем, кто имеет подписку, но при произведенной оплате – журналы предоставляют открытый доступ.

Модель открытого доступа с платной публикацией статей, к сожалению, в последнее время, привела к появлению множества, так называемых, «хищнических» журналов, готовых опубликовать работы даже самого низкого качества, при условии получения оплаты. Очень часто такие журналы занимаются «охотой» на авторов и рассылают бесчисленное множество приглашений опубликоваться. Хотелось бы предостеречь авторов от публикации в подобных журналах, поскольку часто это может нанести непоправимый вред научной репутации ученого.

Однако, иногда бывает довольно трудно отличить порядочный журнал от хищнического. По опыту автора данной статьи, наиболее простым способом сориентироваться среди журналов является выбор научного издательства с уже сложившейся репутацией. Например, издательствами с устоявшейся репутацией являются American Chemical Society, Royal Society of Chemistry, Elsevier, John Wiley & Sons, Springer и некоторые другие. Каждое из указанных издательств публикует множество журналов по химии, качество которых не подвергается сомнениям. Кроме того, некоторые «хищнические» журналы можно определить по базе данных списка Билла [2], в которую регулярно вносят журналы, подпортившие свою репутацию.

При выборе журнала для публикации, также следует обращать внимание на его название. Если это название является всеохватывающим, например, The Advanced Science Journal, то скорее всего данный журнал не является и никогда не станет высокорейтинговым, поскольку занимается публикацией всего, что к ним поступает (исключения составляют журналы с устоявшейся репутацией типа Nature, Science, Scientific Reports и т.д.). Автор также рекомендует избегать публикации в журналах, привязанных либо к конкретным организациям, например, Вестник какого-нибудь университета, либо имеющих географическую привязку в пределах одной из стран, например, Indian Journal of Applied Research (кстати этот журнал есть в списке Билла [2]). Исключения составляют некоторые журналы стран, являющихся лидерами в науке, например, Journal of the American Chemical Society. Такая привязанность либо к конкретной организации, либо к стране, как правило, существенно ограничивает распространенность публикаций в мире и в последующем может негативно сказаться на цитируемости работы. Однако, не следует также слепо верить в журнал с приличным названием. Многие хищнические издательства не только дают довольно привлекательные названия своим журналам (например, European Journal of Chemistry из

списка Билла [2]), но и довольно часто указывают несуществующие значения импакт-факторов на своих веб-страницах и в рекламных рассылках.

Любой незнакомый журнал, перед подачей в него своей статьи, нужно тщательно проверить на индексируемость в базах Scopus, Web of Science, а также наличие и величину импакт-фактора, SCR и квартиль. В некоторых случаях, в связи с возрастающими потребностями в публикации высококачественных статей, высокорейтинговые издательства такие как American Chemical Society, Royal Society of Chemistry, Elsevier, John Wiley & Sons и Springer также могут запустить новый журнал. В первые годы публикации, любой журнал, в принципе, не может иметь никаких значений импакт-факторов. Однако, с большой вероятностью, из-за высокой репутации издательства, он может достаточно быстро вырасти в один из лидеров в своей области. Примером такого роста является журнал Polymer Chemistry, который начал издаваться Royal Society of Chemistry лишь в 2010 году и к настоящему моменту имеет импакт-фактор 4.760 (2018 Journal Citation Reports, Clarivate Analytics, 2019).

Кроме того, при выборе журнала, имеет смысл также ознакомиться с составом редколлегии. Если журнал только недавно был запущен, но его главный редактор и состав редколлегии представлены действительно очень известными учеными, то есть вероятность, что данное издание будет иметь успех и быстро приобретет высокую репутацию.

Следует отметить, что вероятность успешной публикации в том или ином журнале далеко не всегда будет линейно зависеть от величины импакт-фактора. Часто случается, что статью сначала отклоняют в журнале с более низким значением импакт-фактора (например, ИФ=1,2), а затем, после ее незначительной переработки, ее удается опубликовать в журнале с более высоким ИФ (например, ИФ=2,0).

4. Подготовка рукописи

После того, как авторы определились с журналом, в котором они хотели бы опубликовать свою рукопись, имеет смысл ознакомиться с правилами для авторов, а также с несколькими статьями, которые уже были опубликованы в данном издании. Внимание следует обратить на такие моменты как длину статьи, стиль изложения материала, размеры введения и количество ссылок на литературные источники. Существенные отклонения от нормы, принятой в данном журнале, скорее всего, приведут к тому, что редактор может отклонить рукопись, даже не высылая его на внешнее рецензирование. Ниже будут рассмотрены основные особенности подготовки различных разделов манускрипта.

4.1 Название статьи, аннотация и ключевые слова

В век бурного развития информационных технологий и ежедневного выпуска научных статей по химии, каждый

активный ученый должен следить за литературой в своей области знаний. Как правило, даже при большом желании быть в курсе всех научных новостей, в настоящее время практически невозможно прочесть абсолютно все статьи, относящиеся, даже, к довольно узкой области знаний. В связи с этим большинство исследователей следят за выпуском статей в ограниченном количестве журналов и, как правило, при получении рассылок с названиями вновь вышедших статей, из свежих номеров, лишь бегло просматривают их. При таком мимолетном знакомстве с множеством научных статей, определяющую роль может играть правильный выбор названия статьи. Считается, что краткие и броские названия, способные привлечь внимание читателей, пользуются большим успехом и способствуют повышению цитируемости работы.

Вторым путем нахождения научной информации является использование различных электронных поисковых систем. В данном случае для поиска используются ключевые слова и их комбинации. В связи с чем, очень важен оптимальный подбор ключевых слов, которые будут представлены не только в самом названии статьи, но и в аннотации к работе, а также списке ключевых слов, которые часто требуются при подготовке рукописей.

4.2 Введение к статье

По мнению автора, написание введения к статье является одной из наиболее сложных задач при подготовке рукописи. Введение — это тот раздел статьи, который в первую очередь будет читать редактор, чтобы оценить новизну и значимость работы и принять решение о дальнейшей судьбе рукописи. Во введении необходимо кратко и ясно дать информацию о научной области, в которой проведено данное исследование; рассмотреть основные публикации, предшествующие вашей работе, а также дать обоснование необходимости проведения исследований, составляющих суть статьи. Очень часто, наибольшую трудность при написании введения, представляет собой необходимость обоснования новизны работы. Научная новизна любой работы может иметь различную значимость. Например, работа, в которой было получено новое соединение, путем использования известных химических реакций, безусловно будет характеризоваться определенной новизной. Однако, если такой работе уже предшествовало несколько статей, сообщающих о синтезе подобных соединений, то новизна вновь представленной статьи будет довольно низкой. При рассмотрении таких работ для публикации в журналах их часто характеризуют термином “incremental”, то есть статья с очень небольшим содержанием новой информации. Высокорейтинговые журналы стараются такого рода работы не публиковать и редактор, как правило, могут просто отклонить статью даже без проведения внешнего рецензирования.

В большинстве химических журналов, публикующих оригинальные экспериментальные работы, введение, как правило, должно быть не менее одной и, не более четырех,

страниц. При написании введения к статье, может быть использован следующий алгоритм: первые два-три абзаца текста нужно посвятить определению области интересов предлагаемой статьи. Например: «Змеиные яды являются ценным источником природных соединений и исследование их химических составов способствует поиску биологически-активных соединений, применяемых при создании новых лекарств». В следующих двух-трех абзацах можно рассмотреть несколько публикаций более узкого плана, имеющих непосредственное отношение к данной работе, например: «Известно, что токсичность змеиных ядов семейства *Viperidae* обусловлена наличием в них ферментов, обладающих высокой протеолитической активностью...». Далее можно привести краткие сведения о предыдущих работах авторов, например: «Ранее нами был исследован биохимический состав ядов степных гадюк из некоторых популяций Западного Казахстана. Установлено, что ...». И затем приводится последний абзац, дающий представление о работе, раскрываемой в данной статье: «В данной работе нами впервые выделены протеолитические ферменты гадюки *Vipera ursinii*...». Часто при написании последнего абзаца также указывают методы исследования, использованные в данных экспериментах, например: «Методом гель-проникающей хроматографии установлена молекулярная масса этих ферментов...».

4.3 Материалы и методы

Согласно современным требованиям, данная секция должна предоставлять информацию до такой степени детализации, которая позволила бы исследователю, имеющему достаточную квалификацию в данной области химии, полностью воспроизвести результаты ваших экспериментов. Как правило в статьях по химии, данная секция начинается с полноценного описания всех химических веществ, использованных в данной работе, их источников (например, компания-производитель и место нахождения компании), степень чистоты и другие особые характеристики (например, молекулярную массу использованных полимеров). Далее, следует описание методов исследования. В синтетических работах очень важно детальное указание условий проведения реакций, количества реагентов, условий синтеза (например, температура и время реакции) и так далее. В экспериментах физико-химического и аналитического плана, необходимо указывать полную спецификацию оборудования, модель и компанию-производитель, например: «Спектры ^1H ЯМР были записаны с использованием спектрометра Bruker Avance 300 MHz и результаты анализировались с помощью программы Bruker software (TOPSPIN 3.0). Растворы образцов для анализа готовились в дейтерированном хлороформе».

Довольно часто грамотное и полноценное описание экспериментальных деталей работы может способствовать повышенной цитируемости статьи, поскольку другие исследователи могут использовать вашу методику для проведения своих экспериментов.

4.4 Результаты и их обсуждение

При подготовке данной секции следует помнить, что каждый научный результат, представленный в статье, должен быть определенным образом рассмотрен и обсужден. При этом всегда довольно полезно, при обсуждении каждого результата, давать краткое описание, как он был получен, каковы были наблюдения и что означают наблюдаемые явления, например: «При исследовании влияния различных факторов на растворимость полимера в воде установлено, что повышение температуры от 20 до 50°C приводит к снижению максимально допустимого количества данного вещества в растворе с 5 до 10 мг/мл. По-видимому, это обусловлено частичным разрушением водородных связей между молекулами воды и макромолекулами полимера, и усилением гидрофобных взаимодействий». При наличии в литературе сведений, которые могут иметь прямое отношение к наблюдаемым явлениям, необходимо также это обсудить с указанием соответствующей литературной ссылки, например: «Наблюдаемое явление хорошо согласуется с работой [литературная ссылка], в которой сообщалось...». Такое подробное и критическое обсуждение собственных результатов, в сравнении с литературными данными, вызывает большее доверие к вашим результатам.

Характер и тщательность подготовки иллюстраций к статье имеет важнейшее значение, определяющее

качество публикуемой работы. Как правило, редактор, при получении новой рукописи, проводит лишь предварительное ознакомление и, далеко не всегда, имеет возможность прочитать его полностью. Внимание обычно обращается на название, аннотацию, введение, выводы и иллюстративный материал. Небрежная подготовка иллюстраций, в большинстве случаев, может произвести неблагоприятное впечатление на редактора, что, возможно, приведет к решению отклонить статью, даже без проведения внешнего рецензирования. Важнейшее значение имеют также подписи к каждому рисунку, которые должны полностью раскрывать суть проведенного эксперимента. Правильно подготовленные подписи к рисункам иногда могут помочь читателю понять основные результаты научной работы без внимательного прочтения статьи полностью.

Одной из наиболее часто встречаемых ошибок при подготовке рисунков для публикации являются небрежно подготовленные графики. Авторы должны помнить, что при окончательном форматировании статей с последующей печатью их в журнале, многие иллюстрации претерпевают процедуру сжатия и подгонки под определенные шаблоны. При этом такое сжатие часто может приводить к потере данных, например, из-за слишком маленького шрифта, либо слишком тонких осей координат. На рисунке 1 представлены примеры небрежно подготовленного графика, а также его улучшенного аналога.

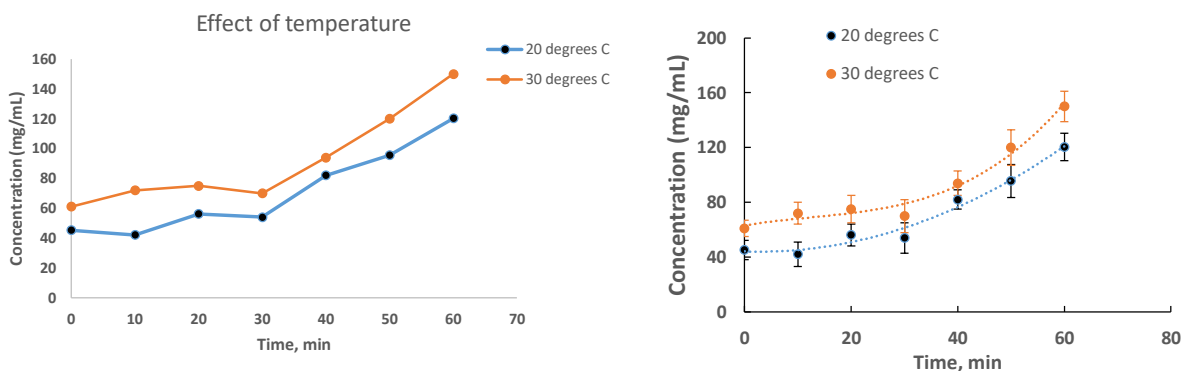


Рисунок 1 – Пример небрежно подготовленного рисунка (слева) и его улучшенная версия (справа)

Основными недостатками при подготовке вышеприведенного рисунка являются: маленький шрифт, серый цвет координатных осей и текста, отсутствие рисок (tick marks) на осях, наличие элементов названия рисунка на самом графике («Effect of temperature», поскольку данная информация должна быть отражена в самой подписи к рисунку), слишком высокая плотность цифровых значений на ординате, соединение всех точек прямыми линиями, а также отсутствие доверительных интервалов на экспериментальных точках (так называемых «усов»). Многие из этих недостатков устранены на графике справа:

увеличен шрифт, повышена контрастность изображения, экспериментальные точки соединены плавной пунктирной кривой, которая показывает тенденцию, добавлены риски на координатных осях, и т.д.

Особое внимание также хотелось бы обратить на статистическую обработку результатов и ее графическое отображение. Особенно в последние годы, с появлением большого количества мультисциплинарных исследований, наблюдается тенденция к более серьезному применению статистических методов при анализе результатов, а также при их графическом отображении.

Специалисты в биологических дисциплинах, как правило, уделяют большее внимание статистической обработке результатов по сравнению с учеными-химиками. Если раньше, наличие экспериментальных точек на графиках без величин стандартного отклонения, было приемлемым в большинстве работ, то сейчас требования возрастают и все чаще рецензентами приводятся замечания из-за отсутствия статистической обработки. Довольно часто, статьи и вовсе могут быть отклонены от публикации при отсутствии в них статистического анализа.

Хотелось бы также обратить внимание, что десятичные запятые, принятые в русскоязычной научной литературе при отображении цифровых значений, нужно всегда заменять на десятичные точки (например, вместо «2,3» необходимо использовать такой формат «2.3»), чтобы соответствовать требованиям западных журналов.

Следует отметить, что в последнее время научная общественность стала уделять огромное внимание воспроизводимости результатов, представленных в статьях. Опубликованные работы, результаты которых впоследствии никому не удастся воспроизвести, могут быть подвергнуты ретракции или отозваны (article retraction), что может отрицательно сказаться на репутации ученого. Ретракция нескольких статей у одного ученого может привести к полному окончанию научной карьеры. В связи с этим, имеет смысл очень серьезно и скрупулезно подойти к проведению каждого эксперимента. Большинство проводимых экспериментов должны быть повторены несколько раз для того, чтобы убедиться в их воспроизводимости. И затем результаты повторных экспериментов должны быть статистически обработаны.

4.5 Выводы

При написании выводов в статье необходимо помнить, что они не должны быть лишь перефразированной версией аннотации. Помимо суммирования основных результатов работы, выводы могут содержать мысли авторов по возможным дальнейшим исследованиям в этой области.

4.6 Ссылки на литературу

При подготовке списка цитируемой литературы следует обратить внимание на несколько моментов. Одной из наиболее распространенных ошибок является несоответствие количества литературных ссылок стандартам, принятым в конкретном журнале. В большинстве международных химических журналов, специализирующихся на публикации экспериментальных статей, количество литературных источников не должно быть менее 20. Более короткий список цитируемой литературы производит неблагоприятное впечатление и, как правило, указывает на низкое качество работы. Исключения могут составлять лишь так называемые «Краткие сообщения» и некоторые журналы в своих инструкциях для авторов специально могут прописывать ограничения по количеству литературных источников. Вторым очень важным моментом, является доступность источников широкому кругу читателей. Большинство

литературных ссылок должно быть на статьи в журналах с устоявшейся репутацией. Следует избегать множественных ссылок на источники, изданные не на английском языке, поскольку они будут недоступны широкому кругу читателей. Кроме того, необходимо помнить, что ссылки на собственные работы не должны превышать 15-20% всего списка литературы. Также имеет смысл включить хотя-бы несколько ссылок на статьи, вышедшие в журнале, который вы рассматриваете для публикации своей работы.

Довольно часто, начинающие исследователи, при подготовке рукописей, преимущественно цитируют учебники и монографии. Следует иметь в виду, что такие источники не должны составлять большую часть списка литературы. Предпочтение следует отдавать цитированию оригинальных работ.

Отдельное внимание необходимо обратить на форматирование списка литературы. Каждый журнал, как правило, имеет свой уникальный стиль оформления. Этому стилю следует придерживаться, поскольку существенные отклонения от него могут дать повод редактору подумать о том, что ваша работа уже была отказана в публикации другим журналом.

5. Дополнение к статье

В настоящее время, помимо публикации основной версии статьи, журналы также предлагают возможность включения вспомогательных результатов и материалов в виде отдельного документа – дополнения (Supporting Information или Supplementary Information), которое помещается на веб-сайт журнала. Данное дополнение всегда будет иметь привязку к основной статье и в нем также будут указаны все авторы работы и их аффилиации. Такой документ может включать в себя более подробное описание некоторых методов исследования, дополнительные графики, таблицы, схемы, уравнения, фотографии, видео ролики, анимации, а также небольшой список дополнительных литературных источников. Очень часто в дополнение включаются спектры отдельных соединений, калибрационные кривые, фотографии и схемы экспериментальных установок и другое. Наличие такого дополнительного документа в рукописи указывает на то, что она подготовлена очень качественно и продуманно. Редактора журналов с высоким импакт-фактором, как правило, ожидают при рассмотрении рукописей, что они будут включать дополнение с некоторыми второстепенными результатами. Довольно часто бывает, что объем результатов в дополнении может быть даже более существенным, чем в основной части рукописи.

6. Отправка рукописи в журнал

В настоящее время большинство журналов имеют свой веб-сайт и систему отправки статей в редакцию. Как правило, отправкой рукописи в редакцию должен

заниматься автор для корреспонденции, который является лидером/руководителем данной исследовательской работы и, берет на себя ответственность за публикацию и всю последующую переписку с издателем и с читателями для уже вышедшей статьи. По мнению автора данной статьи, передача руководителем исследовательской работы всех полномочий одному из младших соавторов (например, студенту или аспиранту, либо вовсе секретарю) не является этически правильным решением. По мнению главного редактора журнала ACS Nano [3], автором для корреспонденции в статьях должен являться тот, кому можно будет задать вопросы, попросить дополнительные материалы или образцы, а также высказать предложения для дальнейшей работы в данном научном направлении. Не случайно, некоторые серьезные журналы проверяют статус автора для корреспонденции и могут отказать в дальнейшей обработке статьи при отсутствии у таковых ученой степени PhD или ее эквивалента. Перед отправкой статьи в редакцию, каждый из соавторов данной работы, должен быть с нею полностью ознакомлен и дать свое согласие на публикацию.

При отправке рукописи, автор для корреспонденции обычно заполняет регистрационную форму на веб-странице журнала, указывает свои контактные детали и аффилиации каждого из соавторов, а также вносит основные сведения о статье (название, ключевые слова и аннотацию). Большинство журналов, в настоящее время требуют также наличие сопроводительного письма, графического абстракта, а также контактные детали рекомендуемых рецензентов.

Сопроводительное письмо должно содержать некоторое обоснование актуальности и новизны данной исследовательской работы. Как правило, сопроводительное письмо это первое, что должно убедить редактора в целесообразности публикации статьи, поэтому к его подготовке следует относиться очень серьезно. В сопроводительном письме также можно указать на мультидисциплинарность работы и возможный интерес для широкого круга ученых (например, специалистов в области органического синтеза, физической химии или фармакологии). Мультидисциплинарные статьи будут интересны более широкому кругу читателей и, как правило, будут иметь больший успех в плане их цитируемости.

Графический абстракт должен быть привлекательным и информативным. Он будет использоваться издательством для рекламы вашей статьи в оглавлении к выпуску журнала, в котором она будет опубликована, а также на веб-сайте и через социальные сети. Эффективная реклама вашей работы может привести к более высокой ее цитируемости.

Как правило, журналы требуют от трех до пяти рекомендованных рецензентов в процессе отправки статьи. При выборе возможных рецензентов, не следует указывать ученых с которыми вами опубликовано множество работ в соавторстве. Кроме того, не стоит рекомендовать в рецензенты очень известных ученых,

например нобелевских лауреатов. Известные ученые обычно получают слишком много таких приглашений, чтобы уделить внимание каждому. Рецензентов имеет смысл искать среди зарубежных ученых, работающих в вашей области, имеющих ученую степень на уровне PhD и, хотя бы, несколько публикаций в хороших журналах. По мнению автора, лучшими рецензентами являются либо молодые исследователи (постдоки), либо преподаватели на уровне ассистент-профессора (лектор) или ассоциированного профессора (доцент). У них с большей вероятностью найдется время и желание серьезно отнестись к рецензированию, что в конечном счете поможет улучшить качество вашей статьи. Следует отметить, что решение по выбору рецензентов принимается редактором журнала, у которого есть доступ к базам данных издательства. Поэтому, вовсе необязательно редактор будет использовать кого-либо из рецензентов, предложенных авторами.

При получении вашей рукописи, редактор, обычно, бегло знакомится с ней и принимает решение либо ее сразу отклонить (например, из-за недостаточной значимости или качества), либо отправить на рецензию нескольким независимым рецензентам. Рецензирование статей — это неоплачиваемая работа, поэтому, очень часто поиск рецензентов редактором требует определенного времени (около недели). Многие из приглашенных рецензентов могут отказать в рецензировании из-за своей занятости, конфликта интересов, несоответствия уровня компетентности в данной области знаний и т.п. Как только достаточное количество рецензентов найдено, им дается определенное время на ознакомление со статьей и подготовку рецензии (обычно от двух недель до месяца).

При получении достаточного количества рецензий (обычно две-три), редактор принимает решение о дальнейшей судьбе рукописи и информирует об этом автора для корреспонденции. На этом этапе, статья может быть либо отклонена от публикации, либо рекомендована для исправлений. Случаи, когда статью принимают без необходимости каких-либо исправлений в ней, довольно редки.

7. Подготовка исправленной версии и ответа рецензентам

Авторы должны со всей серьезностью отнестись к подготовке исправленной версии рукописи и ответу на замечания рецензентам. При подготовке ответа редактору и рецензентам не следует проявлять агрессию и указывать на их низкую квалификацию и полное непонимание вашей работы. Если вы все же считаете, что статью неправильно поняли, то, скорее всего, это, все-таки, вина самих авторов (например, статья написана непонятно или ее значимость недостаточно убедительно представлена), либо она не соответствует профилю журнала. В тоже время, совершенно необязательно соглашаться с абсолютно всеми

замечаниями рецензентов, но на каждое из замечаний нужно представить убедительный ответ. Следует помнить, что приводя свои замечания, рецензенты скорее всего стараются вам помочь опубликовать статью с улучшенным качеством.

Как правило, любая рукопись проходит по меньшей мере одну стадию рецензирования (однако часто бывает и несколько) перед тем, как статья будет принята в печать. После принятия статьи редактором, она отправляется в издательство для обработки и подготовки окончательной версии для публикации. На данном этапе, со статьей может поработать технический редактор, который может внести некоторые редакционные исправления, например, в язык рукописи.

8. Заключительные рекомендации

Каждая рукопись проходит определенный путь, с момента его отправки в редакцию, до публикации. Далеко не все успешные и значимые исследования публикуются в журналах с первой попытки. История знает случаи, когда статьи были отклонены от публикации в одном журнале, но впоследствии были выпущены в другом и стали причиной присуждения авторам нобелевской премии [4]. Сам процесс оценки статей как редактором, так и рецензентами может быть очень субъективным. Поэтому, не следует отчаиваться если вашу работу отклонили от публикации в каком-то конкретном журнале. В этом случае, имеет смысл серьезно задуматься над причинами, почему так получилось и как можно исправить рукопись, чтобы попытаться опубликовать его в другом журнале.

Многие престижные журналы имеют достаточно высокие требования и отклоняют большое количество

статей. В первую очередь, это связано с тем, что эти журналы получают большое количество рукописей и просто физически не способны опубликовать все приходящие статьи [5].

После того как ваша статья будет уже опубликована, имеет смысл заняться ее рекламой. Эффективная реклама статьи будет способствовать ее большей цитируемости. Цитируемость статей часто напрямую связана с тем, насколько быстро статья будет замечена научным сообществом, в особенности, учеными, работающими в близких научных направлениях. Повысить заметность своих публикаций можно через научные социальные сети, например, ResearchGate, Twitter и LinkedIn. Кроме того, иногда можно просто выслать копию статьи коллегам, с которыми вы уже знакомы. Конечно при этом не стоит заниматься массовой рассылкой копий своей статьи всем ученым, работающим в определенных научных направлениях.

Рекомендации и советы, представленные в данной статье, основаны на опыте автора в публикации статей, а также работы в качестве редактора и рецензента во многих журналах химического профиля. Они, ни в коей мере, не носят исчерпывающий характер и не претендуют на абсолютную истину.

Благодарности

Автор благодарит Р.И. Мустафина (Казанский Государственный Медицинский Университет, Россия) и С.К. Филиппова (Åbo Akademi University, Финляндия) за ценные замечания и советы, высказанные при подготовке данной статьи.

Список литературы

- 1 Scimago Journal & Country Rank: <https://www.scimagojr.com/>
- 2 Beall's list of predatory journals and publishers: <https://beallslist.weebly.com/>
- 3 Weiss P.S. Who are corresponding authors? // ACS Nano. – 2012. – Vol.6. – P.2861-2861.
- 4 Macdonald F. 8 Scientific papers that were rejected before going on to win a nobel prize. – 19 Aug 2016. Web-Page: <https://www.sciencelert.com/these-8-papers-were-rejected-before-going-on-to-win-the-nobel-prize>
- 5 Buriak J.M. Rejecting without review: The whys, the hows // ACS Nano. – 2010. – Vol.4. – P.4963-4964.

References

- 1 Scimago Journal & Country Rank: <https://www.scimagojr.com/>
- 2 Beall's list of predatory journals and publishers: <https://beallslist.weebly.com/>
- 3 Weiss PS (2012) ACS Nano 6:2861-2861. <https://doi.org/10.1021/nn301566x>
- 4 Macdonald F (2016) 8 Scientific papers that were rejected before going on to win a nobel prize: <https://www.sciencelert.com/these-8-papers-were-rejected-before-going-on-to-win-the-nobel-prize>
- 5 Buriak JM (2010) ACS Nano 4:4963-4964. <https://doi.org/10.1021/nn1022318>

МАЗМҰНЫ – СОДЕРЖАНИЕ

Н.Ж. Жумашева, Л.К. Кудреева, А.Р. Калыева, Г.Л. Бадавамова

Процесс электроосаждения перренат ионов из фоновых электролитов KNO_3 и Na_2SO_4 в присутствии лимонной кислоты4-12

С.Н. Тусупбаев, Г.М. Кудайбергенова

Расчет стандартных электродных потенциалов электрохимического восстановления ванадиевых соединений: подбор функционала плотности14-21

Х.К. Оспанов, К.М. Смаилов, Е. Нурулы

Закономерности изменения нетрадиционных термодинамических функции $\Delta_r G^\circ/n$ и $\Delta_r \overline{G}^\circ$ для минералов кобальта22-30

П.И. Үркімбаева, Б. Бақытжанұлы, Е.Е. Дильмухамбетов, А.А. Мамутова, З.А. Кеңесова

Поливинил спирті мен крахмал негізіндегі гидрофильді қоспалардың жылу оқшаулағыш материалдардың физика-механикалық қасиеттеріне әсері32-38

В.В. Хуторянский

Подготовка и публикация статей по химии в международных рецензируемых журналах..... 40-49

CONTENTS

N.Zh. Zhumasheva, L.K. Kudreeva, A.R. Kalyeva, G.L. Badavamova

Electrodeposition process of perrhenate ions from KNO_3 and Na_2SO_4 background electrolytes in the presence of citric acid 4-12

S.N. Tussupbayev, G.M. Kudaibergenova

Benchmark study of the performance of density functional theory for reduction potentials of vanadium compounds 14-21

Kh.K. Ospanov, K.M. Smailov, Ye. Nuruly

Patterns of non-traditional thermodynamic functions $\Delta_r G^0/n$ and $\Delta_f \overline{G^0}$ changes for cobalt minerals 22-30

P. I. Urkimbaeva, B. Bakytzhanuly, E.E. Dilmukhambetov, A.A. Mamutova, Z.A. Kenessova

Influence of hydrophilic polymers based on polyvinyl alcohol and starch on physico-mechanical properties of thermal insulation materials 32-38

V.V. Khutoryanskiy

Preparation and publication of chemistry papers in international peer-reviewed journals 40-49